

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-003195

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl. C25D 9/02
G02B 1/11
G02B 5/22
G02F 1/01

(21)Application number : 11-175231 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
SAJI TETSUO
DAINICHISEIKA COLOR &
CHEM MFG CO LTD
VICTOR CO OF JAPAN LTD

(22)Date of filing : 22.06.1999 (72)Inventor : SAJI TETSUO
HIRAGA TAKASHI
MORIYA TETSUO
TANAKA NORIO
YANAGIMOTO HIROMITSU
UENO ICHIRO
TSUJITA KOJI

(54) METHOD FOR FORMING ORGANIC THIN FILM AND THIN-FILM OPTICAL
ELEMENT PRODUCED BY THE METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the concn. of a functional material in a thin film
by forming the film of a functional org. compd. without using a binder resin.

SOLUTION: A soln. contg. an org. compd. to be solubilized in a solvent by proton addition
is electrolyzed to deposit the org. compd. on the surface of an electrode, then the
electrode is drawn out of the soln. while impressing a voltage, the solvent in the film of the
org. compd. deposited on the electrode surface is immediately evaporated, and the thin
film of the org. compd. deposited on the electrode surface is obtained. A resin layer is
formed on the film to obtain a thin-film optical element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3421841

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the process which the solution containing the organic compound solubilized to a solvent is electrolyzed [process], and makes said organic compound deposit on an electrode surface by protonation, and the process which picks out the film of said organic compound deposited on the electrode surface from said solution -- since -- the organic thin film production approach characterized by becoming.

[Claim 2] The organic thin film production approach characterized by taking out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on the electrode surface by extracting said electrode from said solution in the organic thin film production approach according to claim 1 at the time of electrolysis termination, with an electrical potential difference impressed, and evaporating said solvent in the film of said organic compound immediately deposited on the electrode surface.

[Claim 3] The organic thin film production approach characterized by taking out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on the electrode surface by extracting the electrolytic solution from the cell which attached said electrode in the organic thin film production approach according to claim 1 at the time of electrolysis termination, with the electrical potential difference impressed, and evaporating said solvent in the film of said organic compound immediately deposited on the electrode surface.

[Claim 4] the process which the solution containing the organic compound solubilized to a solvent is electrolyzed [process], and makes said organic compound deposit on an electrode surface by protonation, the process which are taken out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on said electrode surface, and the process which make a resin layer form in the film of said organic compound deposited on said electrode surface in piles -- since -- the organic thin film production approach characterized by to become.

[Claim 5] The process which the solution containing the organic compound solubilized to a solvent is electrolyzed [process], and makes said organic compound deposit on an electrode surface by protonation, The process taken out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on said electrode surface, the process which makes a resin layer form in the film of said organic compound deposited on said electrode surface in piles, and the process which makes the film of said organic compound exfoliate from an electrode surface with said formed resin layer -- since -- the organic thin film production approach characterized by becoming.

[Claim 6] The process which the solution containing the organic compound solubilized to a solvent is electrolyzed [process], and makes said organic compound deposit on an electrode surface by protonation, The process taken out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on said electrode surface, The process which makes a resin layer form in the film of said organic compound deposited on said electrode surface in piles, the process which makes the film of said organic compound exfoliate from an electrode surface with said formed resin layer, and the process which makes the 2nd resin layer form in the stripped plane of the film of said organic compound in piles -- since -- the organic thin film production approach characterized by becoming.

[Claim 7] It is the organic thin film production approach which carries out protonation of said solution to the phthalocyanine compound which is a kind of said organic compound in claim 1, claim

2, claim 3, claim 4, claim 5, or the organic thin film production approach according to claim 6, and is characterized by being the solution which can dissolve.

[Claim 8] It is the organic thin film production approach that the concentration of the phthalocyanine compound said whose solution is a kind of said organic compound in claim 1, claim 2, claim 3, claim 4, claim 5, or the organic thin film production approach according to claim 6 contains the trifluoroacetic acid of one 10 thru/or 100 times the concentration of this phthalocyanine compound concentration of this in 0.01 mmol/L thru/or 10 mmol/L, and it is characterized by being the dissolved solution which carries out protonation to said phthalocyanine compound.

[Claim 9] The thin film optical element characterized by having the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation.

[Claim 10] The thin film optical element characterized by forming a resin layer in the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation in piles.

[Claim 11] The thin film optical element which forms a resin layer in the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation in piles, forms a transporence substrate in said resin layer in piles further, and is characterized by things.

[Claim 12] The thin film optical element characterized by forming an one or more-layer resin layer in piles on the film of said organic compound which it exfoliated [organic compound] from said electrode surface and made the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation exfoliate.

[Claim 13] protonation -- a solvent -- solubilization -- the thin film optical element characterized by having formed the one or more-layer resin layer in piles on the film of said organic compound which it exfoliated [organic compound] from said electrode surface and made the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface by electrolyzing the solution containing a meltable organic compound exfoliate, and being able to form the transporence substrate of one or more layers in said resin layer in piles further.

[Claim 14] The thin film optical element characterized by said electrode being transparent in a thin film optical element given in either claim 9, claim 10 or claim 11.

[Claim 15] The thin film optical element characterized by being a thin film optical element according to claim 9 to 16, and said organic compound being a phthalocyanine compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thin film optical element manufactured by the organic thin film production approach and its approach. Furthermore, it is related with the thin film optical element manufactured by the detailed organic thin film production approach of highly efficient nature with this invention useful on opto-electronics and electronics techniques, such as the wavelength selection transparency film, the reflective film, the optical nonlinear effect film, photo-electric-conversion equipment, a photosensor, a solar battery, an electroluminescent element, a photochromic component, an electrochromic element, a gas sensor, an ion sensor, and an optical recording medium, and its approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The former, a color filter, an electrophotography photo conductor, a photosensor, a solar battery, An electroluminescent element, an optical recording medium, a nonlinear optical element, an electro-optics component, A photochromic thin film, an electrochromic element, a gas sensor, And the functional material used for functional devices, such as an ion sensor, i.e., coloring matter, Charge generating material, charge transportation material, an electroluminescence ingredient, photosensitive dye, It considers as the manufacture approach of the thin film of the organic compound used for a non-linear optical material, an opto electronics material, a photochromic ingredient, electrochromic materials, a gas sensing ingredient, an ion sensing ingredient, etc., for example, the following approaches are used.

[0003] As a wet method using a solution or dispersion liquid, the electrochemical technique, such as print processes, such as coating methods, such as the applying method, the blade coat method, the roll coat method, a spin coat method, a dipping method, and a spray method, the Taira version, letterpress, an intaglio, a mimeograph, a screen, and an imprint, an electrodeposition process, and an electrolytic polymerization method, etc. is mentioned.

[0004] As an approach of using the polymerization thru/or polycondensation reaction of a liquid monomer, the casting method, the reaction injection molding method, etc. are mentioned.

[0005] As an approach using a gas molecule or a gas-like monomer, a sublimation replica method, vacuum deposition, vacuum evaporation technique, the ion beam method, the sputtering method, a plasma polymerization method, a photopolymerization method, etc. are mentioned.

[0006] The electrostatic-spraying method of construction using hot pressing, an injection-molding method, the extending method, and melting nature fine particles as an approach of using melting or softening by heating etc. is mentioned.

[0007] Moreover, the approach of using the electrolytic oxidation of a ferrocene residue content surfactant can be used. For example, the liquid which solubilized the hydrophobic organic compound underwater using the surfactant which has ferrocene residue, Or electrolyze the dispersion liquid distributed as a particle, and by oxidizing this ferrocene residue in an anode front face, make the function as a surfactant lose and it sets near the anode front face. The solubilization condition of said hydrophobic organic compound or the distributed condition of the particle of said compound is destroyed. Consequently, approach [T. which makes this hydrophobic organic compound or a particle adhere to a cathode front face Saji, KHoshino, Y.Ishii, M.Goto, Journal of the American Chemical Society, 113 volumes, 450 page (1991)] is mentioned.

[0008] The approach of using the electrolytic reduction of an azo compound residue content surfactant can be used. For example, the liquid which solubilized the hydrophobic organic compound underwater using the surfactant which has azo compound residue, Or electrolyze the dispersion liquid distributed as a particle, and by returning this azo compound residue in a cathode front face, make the function as a surfactant lose and it sets near the cathode front face. The method [JP,7-62594,A] of destroying the solubilization condition of said hydrophobic organic compound or the distributed condition of the particle of said compound, consequently making this particle adhere to a cathode front face is mentioned.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] While these conventional thin-film-fabrication approaches have various advantages, when applying to manufacture of the aforementioned functional organic compound thin film, they have the following limits and technical problems.

[0010] The approach of carrying out coating of the coating liquid which distributed the organic compound as the dissolution or a particle into the organic solvent solution of binder resin, a coating, or the ink to a coated object as the manufacture approach of the thin film by the conventional wet method is used widely. Binder resin will live in the thin film obtained together with the particle of a functional material, and one of the technical problems in the case of using binder resin has the problem that the amount of the functional material in the unit volume of this thin film, i.e., the concentration of a functional material, decreases in it. It is a technical problem important when raising the property of a color filter, an electrophotography photo conductor, a photosensor, a solar battery, an electroluminescent element, an optical recording medium, a nonlinear optical element, an electro-optics component, a photochromic thin film, an electrochromic element, a gas sensor, an ion sensor, etc. to reduce the amount of the binder resin used in this thin film, and to raise the concentration of a functional material.

[0011] There is a problem of selection of this resin as other technical problems in the case of using binder resin in the above-mentioned wet method. The effect which exerts the binder resin by which it is placed between the clearances between the particles of a functional material on the property of electric conduction or heat conduction is very large. Therefore, the binder resin used in said wet method thin-film-fabrication approach not only satisfies many properties concerning thin film fabrication, such as crystal growth control of the dispersibility of the organic compound particle in a thin film and distributed stability, and this particle, and the flowability of dispersion liquid, but it is required that many properties of thin films, such as a mechanical strength of a thin film, stability, an optical property, and electrical characteristics, should be satisfied to coincidence. For this reason, selection of binder resin is not easy and, in many cases, has the problem that the binder resin with which are completely satisfied of all properties cannot necessarily be chosen.

[0012] Moreover, as a technical problem of the approach of using a liquid monomer, since a liquid monomer has the high reactivity that itself causes a polymerization reaction, it has the problem of needing the equipment the case where an organic solvent is used, and for more advanced disaster prevention, insurance, and environmental preservation than an EQC.

[0013] As a technical problem of the approach using a gas molecule or a molecular cluster, while the sublimation replica method used for this approach, vacuum deposition, vacuum evaporation technique, the ion beam method, the sputtering method, etc. have the advantage which can thin-film-ize independently only the organic compound which may be evaporated, the matter which is easy to disassemble by evaporation, and the matter which is not evaporated have a serious limit of being inapplicable. Moreover, the example which can also apply a plasma polymerization method and a photopolymerization method is restricted.

[0014] There is [1st] a problem of thermal stability as a technical problem of the approach of using melting or softening by above-mentioned heating. This has thermally a serious limit of being inapplicable in the unstable matter. It is very difficult for there to be [2nd] a problem of the thickness of a thin film and to manufacture the thin film of less than 1-micrometer thickness by approaches, such as hot pressing, an injection-molding method, the extending method, and a electrostatic-spraying method of construction using melting nature fine particles.

[0015] Moreover, as the electrolytic oxidation of a ferrocene residue content surfactant, or a constraint matter of the approach of using the electrolytic reduction of an azo compound residue

content surfactant, an organic compound needs to be hydrophobicity and cannot apply to the organic compound of a hydrophilic property.

[0016] Then, this invention cancels the fault of the conventional technique as above, and aims at offering the approach of manufacturing the thin film of an organic compound, and offering the thin film optical element manufactured by that approach.

[0017]

[Means for Solving the Problem] the process which the organic thin film production approach which starts invention of this application according to claim 1 in order to attain the above-mentioned purpose electrolyzes [process] the solution containing the organic compound solubilized to a solvent by protonation, and makes said organic compound deposit on an electrode surface, and the process taken out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on the electrode surface -- since -- it is characterized by becoming.

[0018] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the organic thin film production approach concerning invention of this application according to claim 2 By extracting said electrode from said solution in the organic thin film production approach according to claim 1 at the time of electrolysis termination, with an electrical potential difference impressed, and evaporating said solvent in the film of said organic compound immediately deposited on the electrode surface It is characterized by taking out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on the electrode surface.

[0019] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the organic thin film production approach concerning invention of this application according to claim 3 The electrolytic solution is extracted from the cell which attached said electrode in the organic thin film production approach according to claim 1 at the time of electrolysis termination, with the electrical potential difference impressed. By evaporating said solvent in the film of said organic compound immediately deposited on the electrode surface, it is characterized by taking out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on the electrode surface.

[0020] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the organic thin film production approach concerning invention of this application according to claim 4 The process which the solution containing the organic compound solubilized to a solvent is electrolyzed [process], and makes said organic compound deposit on an electrode surface by protonation, the process taken out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on said electrode surface, and the process which makes a resin layer form in the film of said organic compound deposited on said electrode surface in piles -- since -- it is characterized by becoming.

[0021] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the organic thin film production approach concerning invention of this application according to claim 5 The process which the solution containing the organic compound solubilized to a solvent is electrolyzed [process], and makes said organic compound deposit on an electrode surface by protonation, The process taken out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on said electrode surface, the process which makes a resin layer form in the film of said organic compound deposited on said electrode surface in piles, and the process which makes the film of said organic compound exfoliate from an electrode surface with said formed resin layer -- since -- it is characterized by becoming.

[0022] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the organic thin film production approach concerning invention of this application according to claim 6 The process which the solution containing the organic compound solubilized to a solvent is electrolyzed [process], and makes said organic compound deposit on an electrode surface by protonation, The process taken out from said solution, without destroying the film of said organic compound deposited on said electrode surface, The process which makes a resin layer form in the film of said organic compound deposited on said electrode surface in piles, the process which makes the film of said organic compound exfoliate from an electrode surface with said formed resin layer, and the process which makes the 2nd resin layer form in the stripped plane of the film of said organic compound in piles -- since -- it is characterized by becoming.

[0023] Moreover, in order to attain the above-mentioned purpose, in claim 1, claim 2, claim 3, claim 4, claim 5, or the organic thin film production approach according to claim 6, the organic thin film

production approach concerning invention of this application according to claim 7 carries out protonation of said solution to the phthalocyanine compound which is a kind of said organic compound, and is characterized by being the solution which can dissolve.

[0024] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the organic thin film production approach concerning invention of this application according to claim 8 In claim 1, claim 2, claim 3, claim 4, claim 5, or the organic thin film production approach according to claim 6 said solution The concentration of the phthalocyanine compound which is a kind of said organic compound in 0.01 mmol/L thru/or 10 mmol/L The trifluoroacetic acid of one 10 thru/or 100 times the concentration of phthalocyanine compound concentration of this is contained, and it is characterized by being the solution which carries out protonation to said phthalocyanine compound and which is dissolved in it.

[0025] Moreover, in order to attain the above-mentioned purpose, the thin film optical element concerning invention of this application according to claim 9 is characterized by having the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation.
 [0026] Moreover, in order to attain the above-mentioned purpose, the thin film optical element concerning invention of this application according to claim 10 is characterized by forming a resin layer in the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface in piles by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation.

[0027] Moreover, in order to attain the above-mentioned purpose, by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation, the thin film optical element concerning invention of this application according to claim 11 forms a resin layer in the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface in piles, and is characterized by forming a transperence substrate in said resin layer in piles further.

[0028] Moreover, in order to attain the above-mentioned purpose, the thin film optical element concerning invention of this application according to claim 12 is characterized by forming an one or more-layer resin layer in piles on the film of said organic compound which it exfoliated [organic compound] from said electrode surface and made the film of said organic compound made to deposit on an electrode surface exfoliate by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation.

[0029] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the thin film optical element concerning invention of this application according to claim 13 The film of said organic compound made to deposit on an electrode surface by electrolyzing the solution which contains the organic compound which can be solubilized to a solvent by protonation is exfoliated from said electrode surface. Formation ** of the one or more-layer resin layer is carried out in piles on the film of said organic compound made to exfoliate, and it is further characterized by the thing which was able to be established for the transperence substrate of one or more layers in piles at said resin layer and which it has.

[0030] Moreover, in order to attain the above-mentioned purpose, the thin film optical element concerning invention of this application according to claim 14 is characterized by said electrode being transparent in a thin film optical element given in either claim 9, claim 10 or claim 11.

[0031] Moreover, in order to attain the above-mentioned purpose, the thin film optical element concerning invention of this application according to claim 15 is a thin film optical element according to claim 9 to 16, and is characterized by said organic compound being a phthalocyanine compound.

[0032]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains in full detail about the gestalt of suitable operation of this invention.

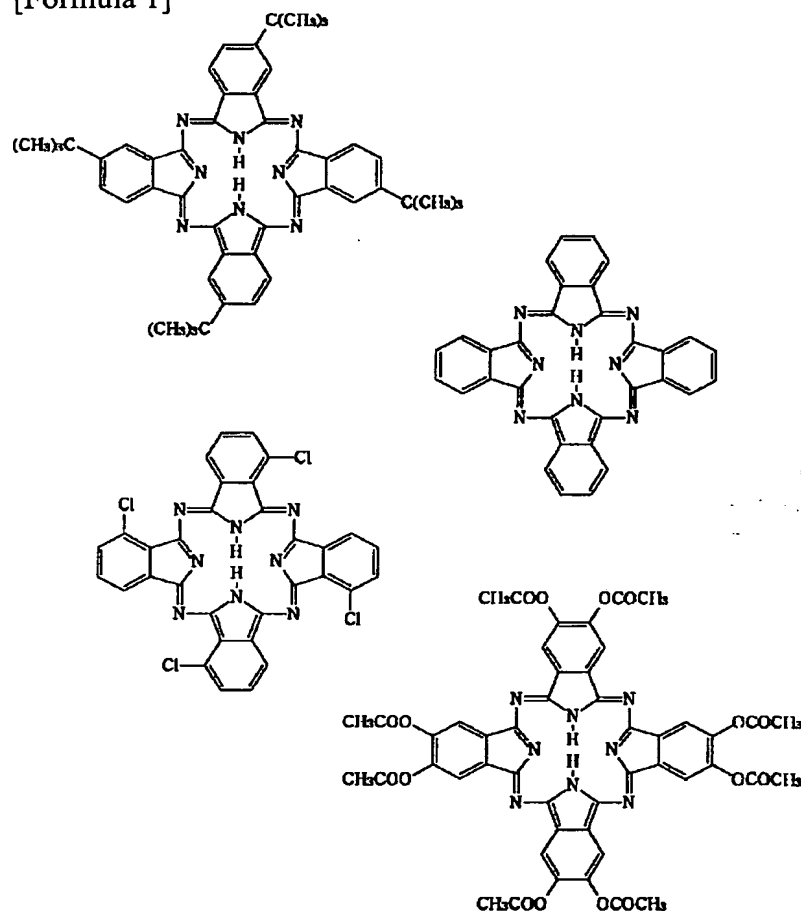
[0033] [Organic compound solubilized to a solvent by protonation] As an organic compound solubilized to a solvent by proton (hydrogen ion H⁺) addition, the organic compound containing a nitrogen atom can be mentioned, for example. Specifically For example, porphin, 5, 9 and 15, 19-tetramethyl porphin, 4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-octamethyl porphin, 4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-octamethyl - 2, 7, 12, a 17-tetra-ZAPORU fin, 4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-OKUTA ethyl porphyrin, 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphine, 4, 5, 9, 10, 14, 15 and 19, 20-OKUTA phenyl porphyrin, 4, 5, 9, 10,

14, 15, 19, 20-OKUTA (p-methoxypheny) porphyrin, 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphine nickel (II) complex, 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphine cobalt (II) complex, 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphine and a copper (II) complex, 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphine palladium (II) complex, 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphine and a platinum (II) complex, Which porphin compound and a non-metal phthalocyanine, a copper phthalocyanine, A nickel phthalocyanine, a cobalt phthalocyanine, a palladium phthalocyanine, A platinum phthalocyanine, a manganese phthalocyanine, an iron phthalocyanine, A chloro aluminum phthalocyanine, a fluoro chromium phthalocyanine, A chloro chromium phthalocyanine, a chloro manganese phthalocyanine, A dichloro tin phthalocyanine, a dichloro silicon phthalocyanine, an oxy-titanium phthalocyanine, Naphthalocyanine compounds, such as phthalocyanine compounds, such as an oxy-vanadium phthalocyanine, and naphthalocyanine, and copper naphthalocyanine, can be mentioned.

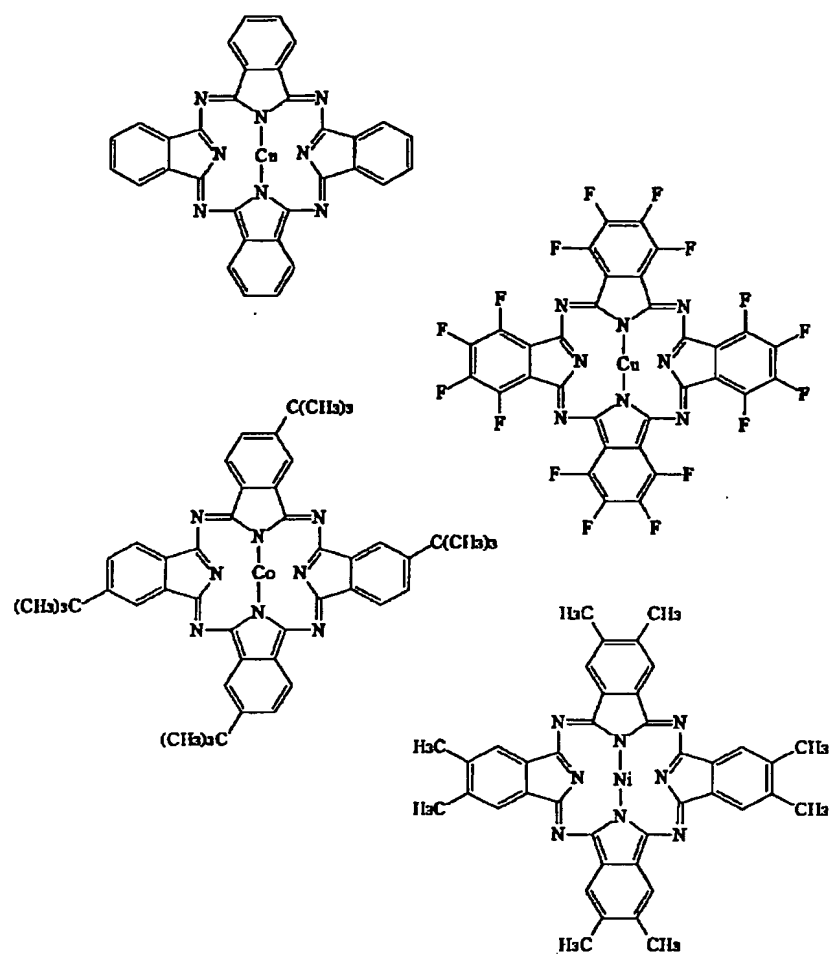
[0034] It is shown below by protonation, using as a chemical structure type the example of the phthalocyanine compound solubilized to a solvent.

[0035]

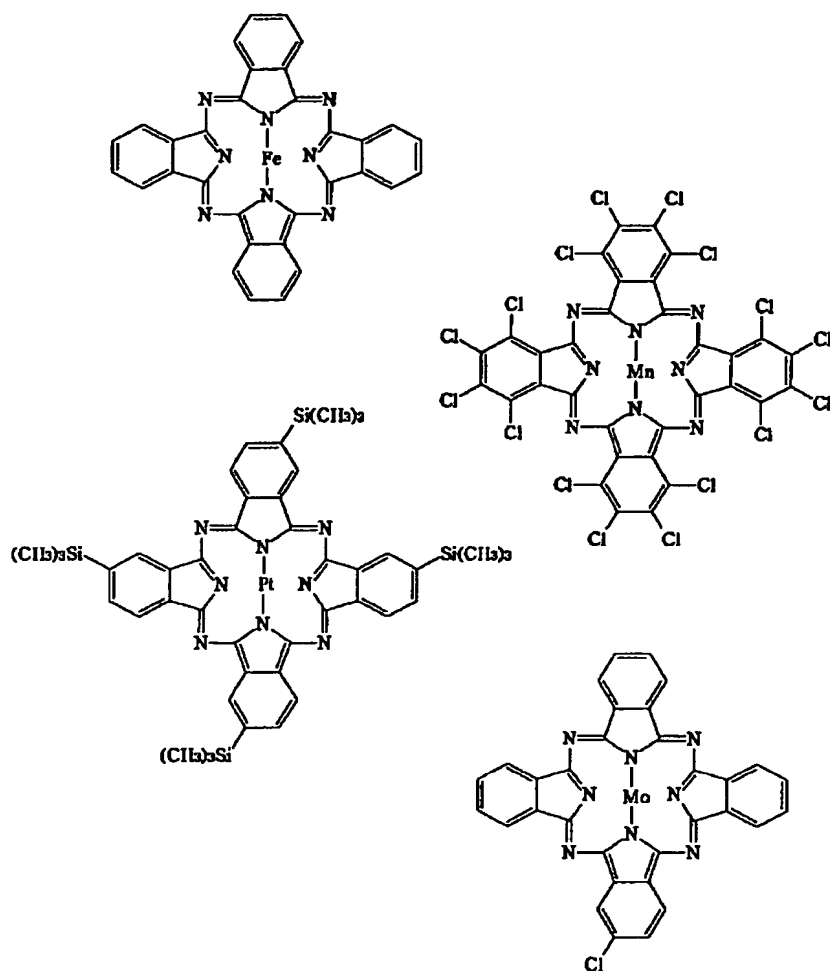
[Formula 1]



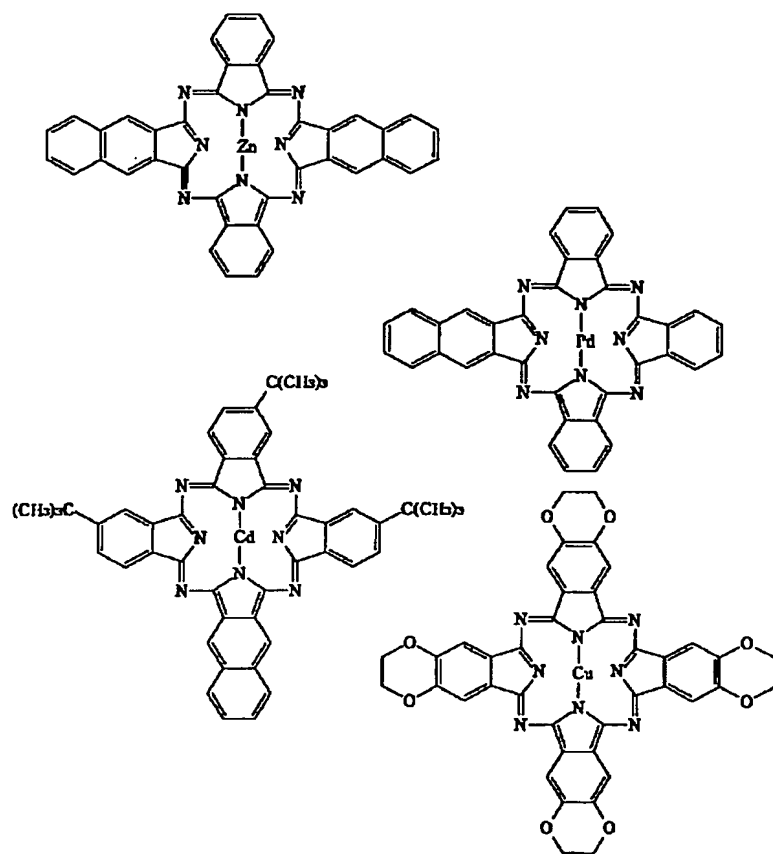
[Formula 2]



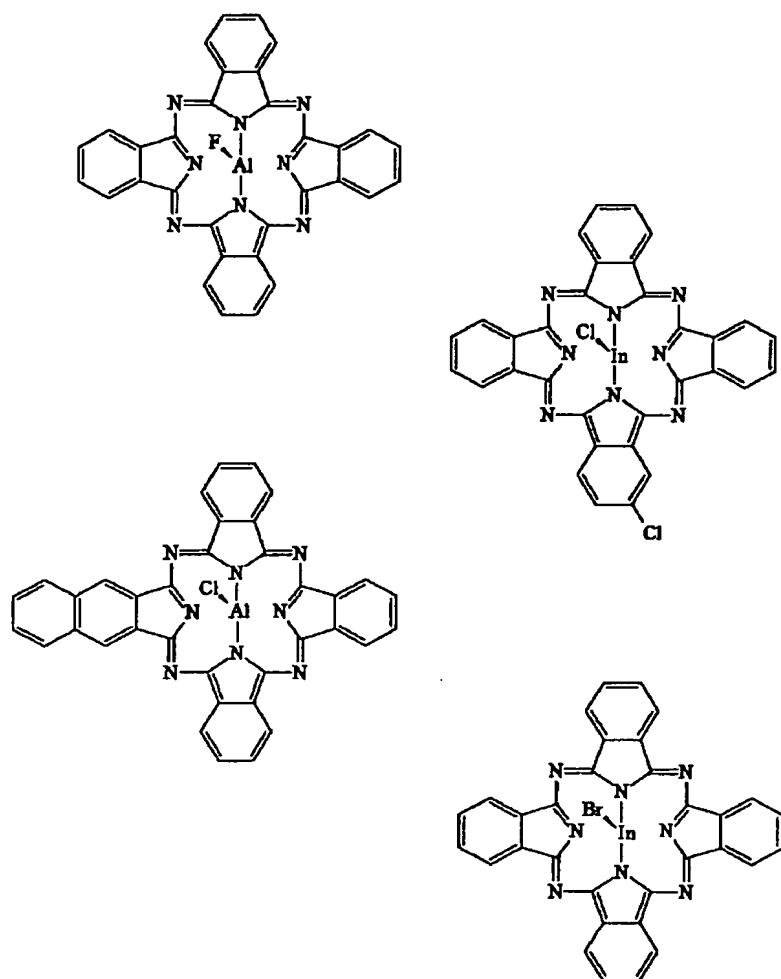
[Formula 3]



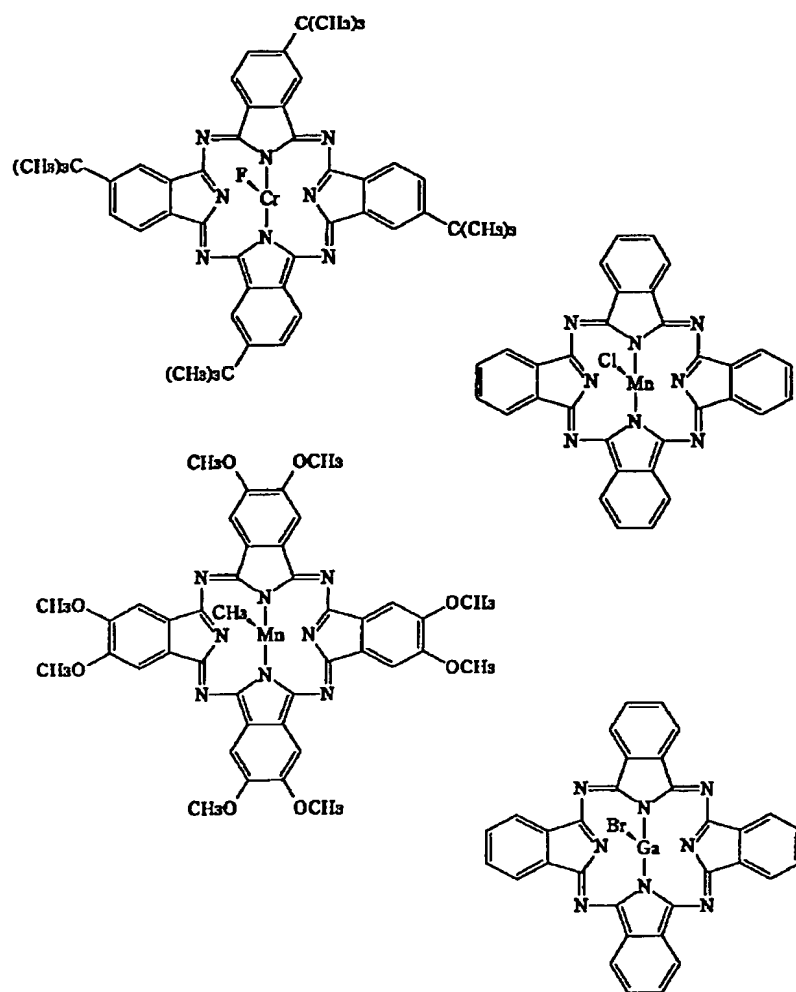
[Formula 4]



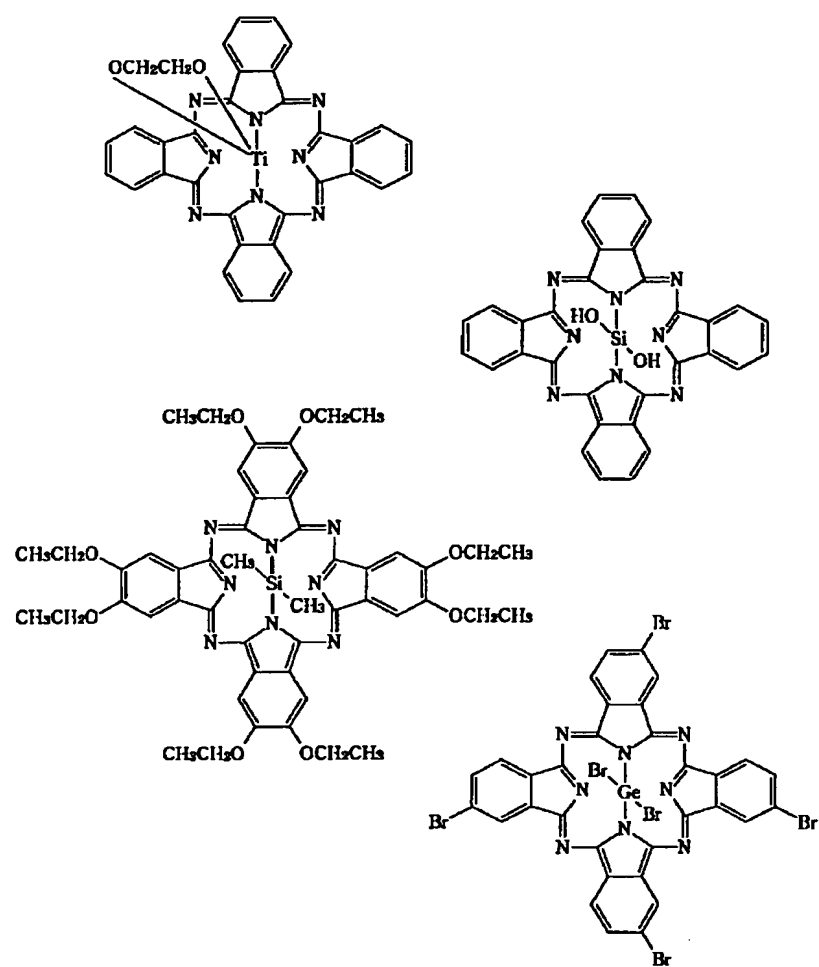
[Formula 5]



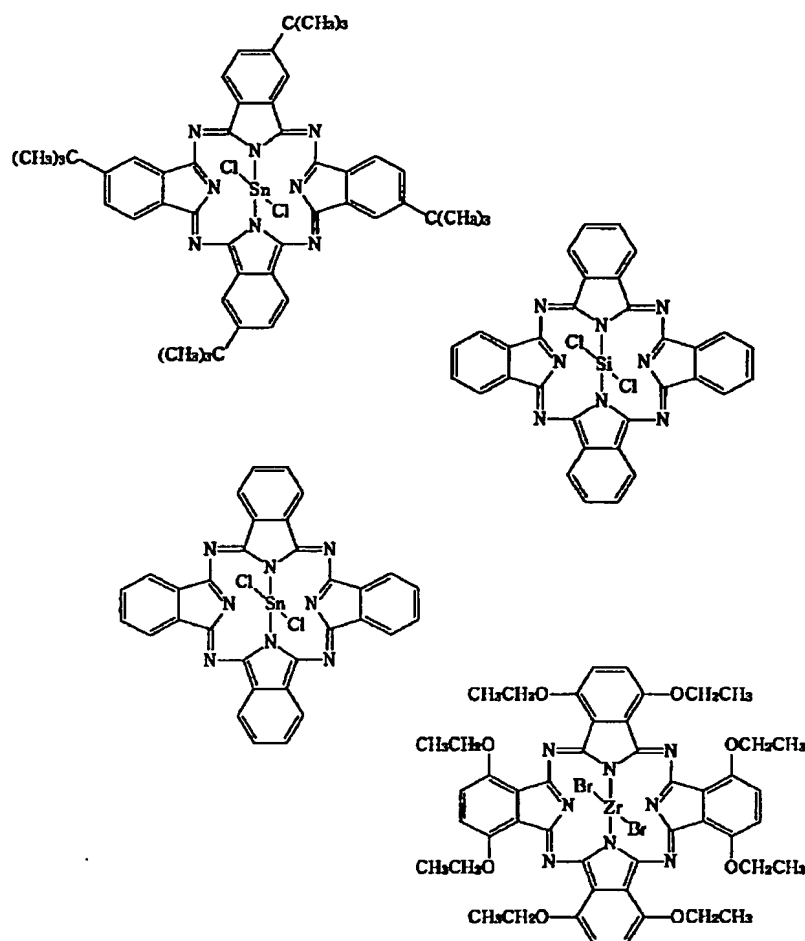
[Formula 6]



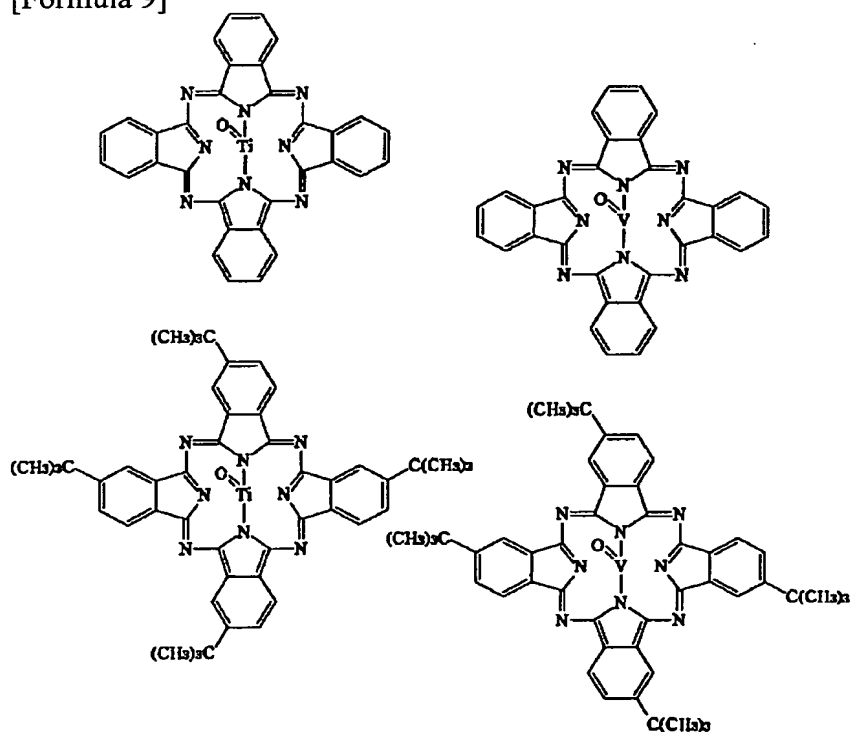
[Formula 7]



[Formula 8]



[Formula 9]



[0036] [Protonation agent] In this invention, volatile strong acid can be suitably used as a protonation agent. Specifically, trifluoroacetic acid, a trichloroacetic acid, chlorosulfuric acid,

anhydrous hydrogen fluoride, anhydrous hydrochloric acid, etc. can be used. Especially the boiling point of trifluoroacetic acid is as low as 72.5 degrees C, and since it does not decompose even if it contacts the moisture of a certain thing, hygroscopicity can be used most suitably.

[0037] As for the amount of the protonation agent used, using superfluously is more desirable than stoichiometry-equivalence.

[0038] [Solvent] In this invention, as a solvent, it is high, and there are a protonation agent and compatibility and volatility can use an organic solvent with easy removal of moisture suitably. Specifically, dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, benzene, toluene, a xylene, a chlorobenzene, etc. can use these partially aromatic solvents suitably.

[0039] The [electrode quality of the material] In this invention, as the quality of the material of the conductive substrate which acts as a cathode, i.e., an electrode, it is the conductive quality of the material, and if it does not react with a protonation agent, the thing of arbitration can be used. As a transparent electrode, the thing in which the conductive transparent membrane of an indium and a tin multiple oxide (ITO) was formed for example, on the glass front face can be used, and this can also be used as a transparence substrate.

[0040] Moreover, as the quality of the material of the electrode which acts as an anode, noble metals, such as gold and platinum, a graphite, glassy carbon, etc. can be used.

[0041] The [thin film creation approach] A protonation agent is dissolved in a solvent and a protonation agent content solution is prepared. An above-mentioned organic compound is dissolved in this protonation agent content solution. Subsequently, as shown in the chemical formula [1] mentioned later and [2], the protonation object of the organic compound generated by adding a proton to an organic compound is dissolved in the above-mentioned protonation agent content solution. Next, the protonation agent content solution which the protonation object of this organic compound dissolved is put into the electrolytic-solution container of an electrolytic device, and it electrolyzes using one pair of electrodes which consist of anodes and cathodes. By energizing, the protonation object of an organic compound is returned, the microcrystal of an organic compound deposits with time on one electrode (namely, cathode) front face, and the thin film of an organic compound accumulates.

[0042] In addition, if the thin film which deposited in the electrode surface is left in the electrolytic solution and energization is stopped, the thin film which deposited in the electrode surface will be again protonated by the protonation agent in the electrolytic solution, and will dissolve. Then, impressing an electrical potential difference to inter-electrode, a cathode is quickly taken out out of the electrolytic solution, and the protonation agent which adhered to the thin film further is volatilized with a solvent. Moreover, as other approaches, the electrolytic solution may be quickly extracted from an electrolytic-solution container, impressing an electrical potential difference to inter-electrode.

[0043] [Resin layer] When it is going to use the thin film of the organic compound created on the electrode by the approach of this invention as a thin film optical element, if the deposited organic compound is amorphous [-like], even if it will not carry out the laminating of the resin layer, it does not interfere, but since an organic compound usually accumulates in a crystallized state, if it remains as it is, light scattering tends to happen. Light scattering can be reduced by carrying out the laminating of the suitable resin layer for the thin film of the organic compound created on the electrode by the approach of this invention. As an example of the resin used for such the purpose For example, ketone resin, norbornene resin, polystyrene, Pori (alpha methyl styrene), The poly indene, Pori (4-methyl-1-pentene), polyvinyl pyridine, Polyacetal, a polyvinyl formal, a polyvinyl acetal, a polyvinyl butyral, Polyvinyl acetate, Pori propionic-acid vinyl, polyvinyl alcohol, Polyethylene, polypropylene, polybutadiene, the poly methyl pentene, A polyvinyl chloride, a chlorination polyvinyl chloride, chlorinated polyethylene, chlorination polypropylene, A polyvinylidene chloride, polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene resin, Polyvinylidene fluoride, polyvinyl methyl ether, polyvinyl ethyl ether, Polyvinyl benzyl ether, a polyvinyl methyl ketone, Pori (N-vinylcarbazole), Poly(N-vinylpyrrolidone), polymethylacrylate, polyacrylic acid ethyl, Polyacrylic acid, a polyacrylonitrile, a polymethyl methacrylate, Polymethacrylic acid ethyl, polymethacrylic acid butyl, polymethacrylic acid benzyl, Polymethacrylic acid cyclohexyl, polymethacrylic acid, a polymethacrylic acid amide, The poly methacrylonitrile, the poly acetaldehyde, the poly

trichloroacetic aldehyde, Polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyethylene terephthalate, Polybutylene terephthalate and polycarbonates (bisphenols + carbonic acid) The poly ape phone, polyether sulphone, polyphenylene sulfide, Pori (diethylene-glycol bisallyl carbonate), 6-nylon, 6 and 6-nylon, 12-nylon, 6, 12-nylon, Pori aspartic-acid ethyl, Polyglutamic acid ethyl, the poly lysine, polyproline, Pori (gamma-benzyl-L-glutamate), Methyl cellulose, ethyl cellulose, benzyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, an acetyl cellulose, cellulose triacetate, Cel low SUTORI butyrate, alkyd resin (phthalic anhydride + glycerol), Fatty-acid modified alkyd resin (fatty-acid + phthalic anhydride + glycerol), an unsaturated polyester resin (maleic-anhydride + phthalic anhydride + propylene glycol), An epoxy resin (bisphenols + epichlorohydrin), an epoxy resin (cresol novolak + epichlorohydrin), Polyurethane resin, phenol resin, a urea-resin, melamine resin, xylene resin, Organic polysilane, such as resin, such as a toluene resin, furan resin, guanamine resin, and diallyl phthalate resin, and Pori (phenyl methylsilane), the organic poly germane, and these copolymerization and copolycondensation objects are mentioned. Moreover, a carbon disulfide, carbon tetrafluoride, ethylbenzene, perfluoro benzene, a perfluoro cyclohexane, or trimethylchlorosilane can use in usual the high molecular compound which carried out the plasma polymerization of the compound without polymerization nature, and obtained it.

[0044] The [resin layer creation approach] The approach of well-known arbitration can be used as the creation approach of a resin layer. However, as for application of an approach and conditions which the thin film of the organic compound created on the electrode by the approach of this invention fuses, or are dissolved, avoiding is desirable. To process it at temperature specifically lower than the melting temperature of said organic compound when carrying out melting membrane formation of the resin and carry out coating of the solution of resin, it is necessary to carry out coating using the solvent of a class which does not dissolve said organic compound. Moreover, when using ultraviolet curing mold resin, the monomer thru/or oligomer of ultraviolet-rays hardening resin must not dissolve said organic compound.

[0045] [Exfoliation from an electrode] When it is going to use the thin film of the organic compound created on the electrode by the approach of this invention as a thin film optical element, after carrying out a laminating to said thin film and forming a resin layer, together with a resin layer, from an electrode surface, it exfoliates and said thin film can be used. The 2nd resin layer may be formed in the stripped plane of said thin film made to exfoliate from an electrode surface. By doing in this way, it becomes unnecessary to make an issue of transparency of an electrode, and it becomes possible to repeat and use an electrode.

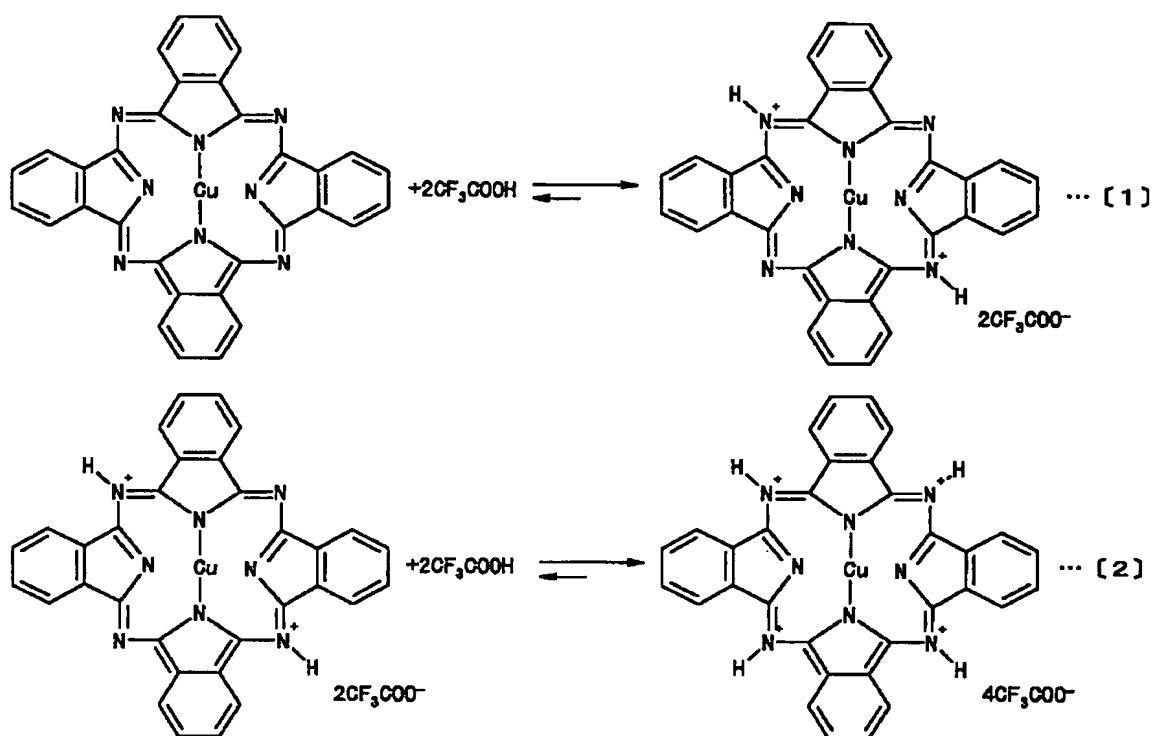
[0046]

[Example] Hereafter, an example is shown and this invention is explained in more detail.

[0047] [Example 1] The trifluoroacetic acid (product made from Kanto chemistry) 1 weight section was dissolved in the dichloromethane (product made from Kanto chemistry) 10 weight section, and trifluoroacetic acid / dichloromethane solution was prepared. The concentration of trifluoroacetic acid is 1 mol/L. beta mold copper phthalocyanine (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. make) was dissolved in this trifluoroacetic acid / dichloromethane solution by the concentration of 1 mmol/L. The dissolution advances quickly and is completely dissolved by carrying out grade churning for 30 minutes under a room temperature. As shown in the following chemical formulas [1] and [2], what the protonation object generated when a proton added to the ring nitrogen atom of a copper phthalocyanine dissolves into trifluoroacetic acid / dichloromethane solution is presumed.

[0048]

[Formula 10]



It was filled up to the electrolytic-solution container 4 of the electrolytic device which shows the electrolytic solution 3 which filtered and obtained the above-mentioned copper phthalocyanine / trifluoroacetic acid / dichloromethane solution using the membrane filter ("FUROROPOA FP-010" by Sumitomo Electric Industries) of 0.1 micrometers of apertures to drawing 1.

[0049] The electrolytic device shown in drawing 1 is the simplest as equipment for enforcing the thin film creation approach of this invention, and the polytetrafluoroethylene plug 5 furnished with an electrode (cathode) 1 and the platinum network (anode) 2 is inserted in to the glass electrolytic-solution container 4 into which the electrolytic solution 3 was put. The glass (1mm in; width of face of 15mm the following and a "ITO electrode", die length of 25mm, thickness; 20mm is soaked in a longitudinal direction to the electrolytic solution) which was able to be burned in the indium and the tin multiple oxide is attached in the front face by the spring type clamp 7 as an electrode (cathode) 1. The electrode (cathode) 1 and the platinum network (anode) 2 have been arranged so that a mutual field may become parallel, and an inter-electrode distance was adjusted so that it might be set to 10mm. Lead wire 9 was connected to DC power supply (A-B418 125 made from Matronix mold), the electrical potential difference was impressed so that an ITO electrode might work as a cathode, and it energized over predetermined time amount. Applied voltage was set as 10 thru/or 200 V/cm (at namely, the time of an inter-electrode distance of 1cm 10 thru/or 200 V) according to an inter-electrode distance, changed the resistance welding time in 1 second to several minutes, and electrolyzed on condition that versatility.

[0050] It was checked that alimentation increases as deposition of the thin film which becomes a cathode (ITO electrode) front face from a copper-phthalocyanine microcrystal was accepted in energization initiation and coincidence and the resistance welding time was lengthened.

Alimentation can remelt the obtained copper-phthalocyanine thin film to trifluoroacetic acid/dichloromethane, for example, can measure the spectrum of a solution, and it can carry out a quantum by comparing with the calibration curve produced using the standard sample.

[0051] By electrolysis, the protonation object of a copper phthalocyanine is returned in a cathode (ITO electrode) front face, a copper-phthalocyanine microcrystal deposits in a cathode electrode surface, and what was deposited as a thin film is presumed. Here, if impression of an electrical potential difference is stopped placing the thin film of the copper phthalocyanine deposited on the cathode electrode surface into the electrolytic solution, since the trifluoroacetic acid of an overlarge exists in the electrolytic solution, the copper-phthalocyanine microcrystal which deposited in the cathode electrode surface will be protonated again, and will dissolve. What is necessary is to take out

a cathode (ITO electrode) out of the electrolytic solution quickly, and just to volatilize volatile strong acid, such as trifluoroacetic acid, quickly with a solvent further, impressing an electrical potential difference to inter-electrode, for preventing destruction of such a thin film by remelting. Furthermore, destruction of the thin film after electrolysis termination can be prevented also by making concentration of trifluoroacetic acid as low as possible.

[0052] It is a small electrolytic device as shown in drawing 1, and when electrode size is dozens of mm order, a cathode electrode is pulled up upwards, impressing an electrical potential difference to inter-electrode, and it can take out out of the electrolytic solution only by putting into atmospheric air, without destroying the thin film deposited on the cathode (ITO electrode) front face. Moreover, the electrolytic solution is quickly extracted from a cell, impressing an electrical potential difference to inter-electrode, and subsequently it can take out out of the electrolytic solution, without destroying the thin film deposited on the cathode (ITO electrode) front face, although dry air is sent in into a cell.

[0053] In order to make it advantageous to protonation object formation in the chemical equilibrium shown by said chemical formula [1] and [2], it is necessary to carry out concentration of the trifluoroacetic acid used as volatile strong acid to an overlarge rather than phthalocyanine concentration. However, if concentration of trifluoroacetic acid is made high too much, a phthalocyanine will become is easy to dissolve and the danger that the thin film deposited on the cathode (ITO electrode) front face will be remelted and destroyed will increase after electrolysis termination. On the other hand, long duration is required in case a phthalocyanine crystal will be dissolved first, if concentration of trifluoroacetic acid is made low too much. In order to have considered these requirements, to protonate a phthalocyanine compound as a result of an experiment, and to have made it dissolve variously and for the deposited thin film to have lowered the danger of being dissolved and destroyed, when concentration of a phthalocyanine compound was made into 0.01 mmol/L to 10 mmol/L, 10 thru/or 100 times, then the good thing of phthalocyanine compound concentration were found out for the concentration of trifluoroacetic acid.

[0054] Next, although it is the relation of the alimentation of electrolysis time amount and a thin film, the absorption spectrum of the copper-phthalocyanine thin film at the time of setting electrolysis time amount to 30 seconds and 60 by applied-voltage 25V at drawing 3 is shown as an example. In drawing 3, the chain line is electrolysis time amount 30 seconds, and a continuous line is an absorption spectrum in these 60 seconds. It turns out that the increase of the alimentation of a thin film and light absorption are increasing, so that electrolysis time amount is lengthened.

[0055] Next, it turned out that the alimentation per unit time amount decreases, so that applied voltage was made low, when applied voltage and the relation of the alimentation of a thin film were investigated.

[0056] beta type copper FUARO cyanine is used as a raw material, and the copper-phthalocyanine thin film which electrolyzed and obtained a copper phthalocyanine / trifluoroacetic acid / dichloromethane solution consists of the aggregate of a reticulated microcrystal, as shown in a scanning electron microscope photograph (drawing 4 (a) and (b)). It checked by comparing that this crystal is alpha mold with X-ray diffraction and a Fourier transform infrared reflectance spectrum, and comparing an ultraviolet visible spectrum with the case of standard alpha mold copper phthalocyanine. In addition, also when the copper phthalocyanine which dissolved in concentrated sulfuric acid is diluted with water to an interesting thing and deposited in it, it is known that alpha mold copper phthalocyanine will be obtained.

[0057] The solution of concentration 1 mmol/L of the copper phthalocyanine in a copper phthalocyanine / trifluoroacetic acid / dichloromethane solution, and the concentration of one mol / L of trifluoroacetic acid is electrolyzed for 5 seconds in applied-voltage 100V. To the thing which made the thin film of a copper phthalocyanine deposit on the ITO front face of the ITO glass (1mm in width of face of 15mm, die length of 25mm, thickness) used as a transparence substrate The thin film of polycarbonate resin is placed in piles, and it is cover glass (width of face of 15mm) further. 0.15mm in die length of 15mm and thickness is put. Under the high vacuum of 10 - 4 or less Pa, The hotpress was performed for 10 minutes at 250 degrees C, and the cross-section configuration manufactured the thin film optical element of the laminated structure "glass (1mm of thickness) / an ITO layer / alpha mold copper-phthalocyanine thin film / polycarbonate film (20 micrometers of

thickness) / glass (0.15mm of thickness)."

[0058] When the absorption spectrum of this thin film optical element was measured, it was checked that the crystal mold of alpha mold copper phthalocyanine is held.

[0059] [Example 1 of a comparison] The dipping coating to an ITO electrode substrate was tried without electrolysis using the electrolytic solution used in the example 1. Although the solvent was evaporated from the electrolytic solution adhering to the front face of the substrate pulled up from the electrolytic solution, the smooth coating film was not able to be obtained only by a copper phthalocyanine adhering thinly in the shape of spots slightly.

[0060] [Application 1] It experimented in the optical control approach of a publication on JP,11-52435,A using the thin film optical element of an example 1. Namely, the microscope lens of numerical aperture 0.4 is used as a condenser lens as a microscope lens with a numerical aperture [0.65] and an effective opening radius of 4.03mm and a light-receiving lens. Carry out beam expanded of the helium neon laser (oscillation wavelength of 633nm) as a control light, and it uses as the parallel Gaussian beam with a diameter of about 8mm. Carry out the beam plastic surgery of the outgoing radiation light of semiconductor laser (the oscillation wavelength of 780nm, continuous-oscillation output of 3mW) as a signal light, and it uses as the parallel Gaussian beam with a diameter of 8mm. Carry out coaxial condensing of control light and the signal light with a condenser lens, and the location of optical system and a thin film optical element is finely tuned so that the copper-phthalocyanine layer of a thin film optical element may be located in the focal location of a condenser lens. It was intermittent with the optical sound component in control light, and signs that signal light was modulated by the thermal lensing effect by which induction is carried out to the polycarbonate layer of a thin film optical element were observed. Consequently, the thin film optical element of an example 1 is 2 the optical power density of about three MW/cm in power 20mW of control light, and a beam waist (radius of 0.45 micrometers). When it being equal to continuous irradiation and control light were made intermittent by duty ratio 1:1, following the optical response of signal light as 5MHz and pulse width till 100 nanoseconds was checked. That is, it turned out that the thin film optical element of an example 1 is carried out as the light and an optical controlling element which used the thermal lensing effect, and the very high engine performance is demonstrated.

[0061] [Example 2] A copper phthalocyanine / trifluoroacetic acid / dichloromethane solution was electrolyzed for 5 seconds in applied-voltage 100V, and the thin film of a copper phthalocyanine was made to deposit on the ITO front face of the ITO glass used as a transparence substrate completely like the case of an example 1. Coating of the ultraviolet-rays hardening resin ("Seika beam VDAL-392" by Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg.) was carried out to the front face of a copper-phthalocyanine thin film, the laminating of the cover glass (0.15mm in width of face of 15mm, die length of 15mm, thickness) was carried out, and the cross-section configuration manufactured the thin film optical element of the laminated structure "glass (1mm of thickness) / ITO layer / alpha mold copper-phthalocyanine thin film / ultraviolet-rays hardening resin layer (3 micrometers of thickness) / glass (0.15mm of thickness)."

[0062] When the absorption spectrum of this thin film optical element was measured, it was checked that the crystal mold of alpha mold copper phthalocyanine is held.

[0063] They are optical power density about 3 MW/cm². When it being equal to continuous irradiation and control light were made intermittent by duty ratio 1:1, following the optical response of signal light as 5MHz or more and pulse width till 100 or less nanoseconds was checked. [in / when the engine performance of this thin film optical element was examined like the case of an application 1 / in the thin film optical element of this example / power 20mW of control light, and a beam waist (radius of 0.45 micrometers)]

[0064] [Example 3] A copper phthalocyanine / trifluoroacetic acid / dichloromethane solution was electrolyzed for 1 minute in applied-voltage 50V, and the thin film of a copper phthalocyanine was made to deposit on a golden electrode (1mm in width-of-face [of 15mm], die-length [of 25mm], thickness; for 20mm to be soaked in longitudinal direction to the electrolytic solution) front face like the case of an example 1. On up to the copper phthalocyanine deposited on the golden electrode surface, the thin film of polycarbonate resin was put in piles, further, the film (0.15mm in width of face of 15mm, die length of 15mm, thickness) of polyethylene terephthalate resin (the following,

PET, and brief sketch) was put, and the hotpress was performed for 10 minutes at 250 degrees C under the high vacuum of 10 - 4 or less Pa. Subsequently, the golden electrode was exfoliated and the cross-section configuration manufactured the thin film optical element of the laminated structure "alpha mold copper-phthalocyanine thin film / polycarbonate film (20 micrometers of thickness) / PET film (0.15mm of thickness)."

[0065] Moreover, the thin film of polycarbonate resin is put on the copper-phthalocyanine side of the above-mentioned thin film optical element in piles. Furthermore, cover glass (0.15mm in width of face of 15mm, die length of 15mm, thickness) is put. A hotpress is performed for 10 minutes at 250 degrees C under the high vacuum of 10 - 4 or less Pa. The cross-section configuration manufactured the thin film optical element of the laminated structure "glass (0.15mm of thickness) / polycarbonate film (20 micrometers of thickness) / alpha mold copper-phthalocyanine thin film / polycarbonate film (20 micrometers of thickness) / PET film (0.15mm of thickness)."

[0066] [Example 4] When making an example 1 deposit a thin film on the cathode electrode surface of about 20mm of longitudinal directions like a publication using an electrolytic device as shown in drawing 1, the time amount which takes a cathode electrode to extract upward from the electrolytic solution is calculated with 0.1 seconds, when for example, a raising rate is carried out in 2m/second. That is, the lower limit of a cathode electrode is electrolyzed for a long time for 0.1 seconds rather than the upper part. This effect cannot be overemphasized, and it is so large that electrolysis time amount is short. If it is going to make effect of the time amount which cathode electrode drawing takes less than 2%, it is necessary to set electrolysis time amount as 50 or more times of the time amount which cathode electrode drawing takes. In the case of the above-mentioned example, electrolysis time amount should just be 50 or more times for 0.1 seconds, i.e., 5 seconds. Although it is easy to draw out the cathode electrode of about 20mm of longitudinal directions at 2m/s like an example 1, it becomes difficult gradually to draw out at a high speed as cathode electrode size becomes large. In such a case, what is necessary is just to use the cell of an overflow method as shown in drawing 2.

[0067] In the electrolytic device shown in drawing 2, the monotonous mold electrode (cathode) 101 places an electrode surface upside down, and is attached in the portable type electrode holder 88. The portable type electrode holder 88 shall move in a second in constant speed /, for example, 4mm, along with the portable type electrode holder support rack 208. When it arrives at the location which the monotonous mold electrode (cathode) 101 moves in the direction of the void arrow head 81, and plugs up the open end of the internal-electrolysis cistern 401 completely, By starting the electrolytic-solution circulating pump 410, the electrolytic solution is sent into the internal-electrolysis cistern 401 from the external electrolytic-solution tub 410. The upper limit (open end) of the internal-electrolysis cistern 401 and the clearance (for example, spacing of 1mm) between the monotonous mold electrodes (cathode) 101 are overflowed, and it returns to the external electrolytic-solution tub 410. An electrical potential difference is impressed to starting and coincidence of the electrolytic-solution circulating pump 410 from the electrolysis power source 99 between the monotonous mold electrode (cathode) 101 and the glassy carbon electrode (anode) 102 attached in the internal-electrolysis cistern 401. The electrode surface of the monotonous mold electrode (cathode) 101 and a glassy carbon electrode (anode) 102 shall be installed so that it may face in parallel correctly, and an electrode spacing shall be adjusted by 10mm. When an electrode spacing is set to 10mm, as for electrolytic voltage, it is desirable to set it as 10 thru/or 200V. As for the liquid-sending rate of the electrolytic-solution circulating pump 410, it is desirable to adjust so that the overflow 440 from the upper limit (open end) of the internal-electrolysis cistern 401 and the clearance between the monotonous mold electrodes (cathode) 101 may not serve as a turbulent flow but may flow as a laminar flow.

[0068] The flow condition of Newtonian fluid is distinguished by a laminar flow and the turbulent flow with the magnitude of Reynolds number Re. Re of the overflow from a clearance is defined by the formula (1).

[0069]

[Equation 1] $Re = A D^2 u G / B$ -- (1)

however, spacing [of a D: clearance] [cm] u: mean velocity -- viscosity [of a [cm/s] G: fluid density [g/cm³] B: fluid [g/cm-s].

[0070] moreover -- the time of $Re < 2100-2300$ -- a laminar flow and the time of $Re > 4000$ -- a turbulent flow -- it comes out.

When using the electrolytic device shown in drawing 2, the electrolysis time amount T is calculated by die-length L of the opening part of the internal-electrolysis cistern 401 at the time of measuring about the migration direction of the passing speed S of the monotonous mold electrode (cathode) 101, and the monotonous mold electrode (cathode) 101 by the formula (2).

[0071]

[Equation 2] $T = \text{last shipment} \text{ -- (2)}$

For example, if L is 20mm and S is 4mm/second, the electrolysis time amount T is 5 seconds.

[0072] Impression of electrolytic voltage and liquid sending of the electrolytic solution by the electrolytic-solution circulating pump 410 shall stop, after the back end of the monotonous mold electrode (cathode) 101 passes the upper limit (open end) of the internal-electrolysis cistern 401.

[0073] In order to make volatile strong acid evaporate quickly from the electrolytic solution adhering to the front face of the monotonous mold electrode (cathode) 101 drawn out from the electrolytic solution, a cell is adjoined, the blower 300 with an air filter is installed, and it ventilates in the direction of the void arrow head 301. In order for the temperature fall by evaporation of volatile strong acid and a solvent to protect that water dewes the front face of the monotonous mold electrode (cathode) 101, In order to prevent the environmental pollution by the steam of harmful volatile strong acid, moreover, cells 401 and 404, the monotonous mold electrode (cathode) 101, and the blower 300 grade with an air filter It installs in the interior of the direct-vent-system sheathing 200, and, as for the air inside the direct-vent-system sheathing 200, it is desirable to make it circulate with the temperature control type blower 230 through the cooling type trap 220. The volatile strong acid and the solvent which evaporated from the front face of the monotonous mold electrode (cathode) 101 are recoverable by the cooling type trap 220. As for the cooling type trap 220, it is desirable to carry out uptake also of the steam of the direct-vent-system sheathing 200 interior, and to cool to -20 degrees C or less with a refrigerator. The temperature control type blower 230 ventilates the direct-vent-system sheathing 200 interior in the air by which heated the air cooled by the cooling type trap 220 with the electrical heater, for example, temperature control was carried out to 20 thru/or 25 degrees C.

[0074] In carrying in the monotonous mold electrode (cathode) 101 to the direct-vent-system sheathing 200 interior, and taking out after electrolysis, a load lock chamber (not shown) shall be used. Moreover, in order to maintain the pressure of the direct-vent-system sheathing 200 interior at atmospheric pressure and an EQC, a pressure regulating valve (not shown) shall be formed and nitrogen gas shall be introduced if needed.

[0075] Since the equipments installed in the direct-vent-system sheathing 200 interior are always put to an volatile strong acid steam and the steam of an organic solvent, a metal part shall use polytetrafluoroethylene etc. for titanium and a titanium alloy, and a resin part as the quality of facing.

[0076] It is the electrolytic device shown in drawing 2. Die-length L of the opening part of the internal-electrolysis cistern 401 20mm, The electrolytic solution of a publication is used for an example 1 using that whose width of face of opening is 500mm. On the conditions for electrolytic voltage 100V, and electrolysis time amount 5 seconds (electrode passing speed of $S = 4\text{mm/second}$) The thin film of alpha mold copper phthalocyanine can be manufactured to homogeneity over width of face of 500mm of the front face of the monotonous mold electrode (cathode) 101 (1mm in width of face of 520mm, die length of 1050mm, thickness), and die length of 1000mm.

[0077]

[Effect of the Invention] As mentioned above, if it is the organic compound solubilized by protonation irrespective of manufacturing the thin film of an organic compound according to the thin film optical element manufactured by the organic thin film production approach of this invention, and its approach, without using binder resin and a monomer, and the hydrophilic property and hydrophobicity of a compound as explained to the detail, it can thin-film-ize very simple.

[0078] Moreover, since the precise thin film of an organic compound can be created without using binder resin, it is equal to the exposure of the high power laser which it converged, and it becomes possible to manufacture the thin film optical element which demonstrates a high-speed thermal

lensing effect.

[Translation done.]

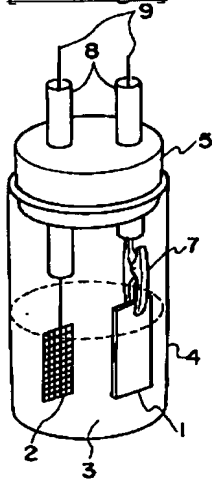
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

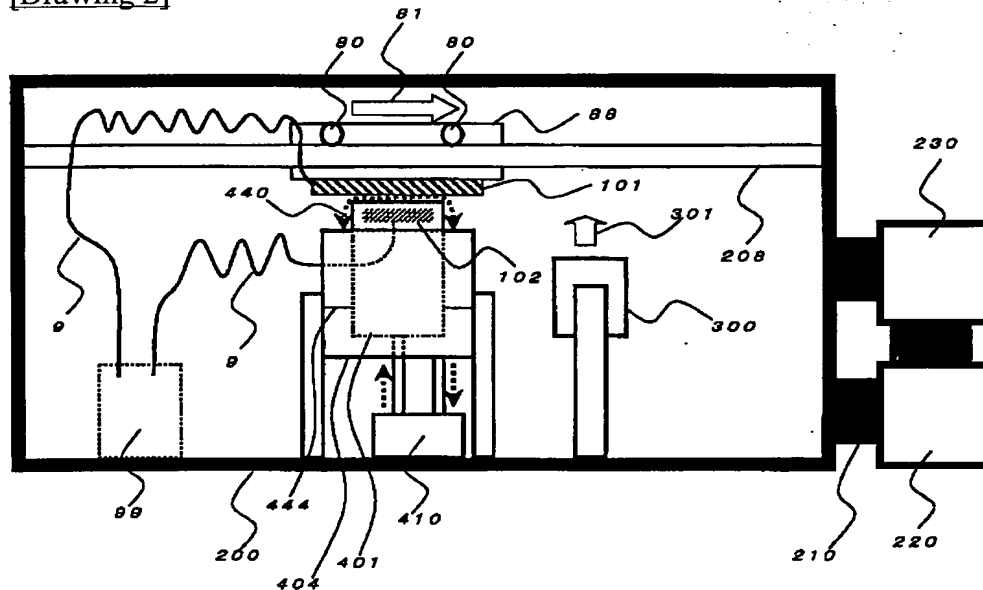
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

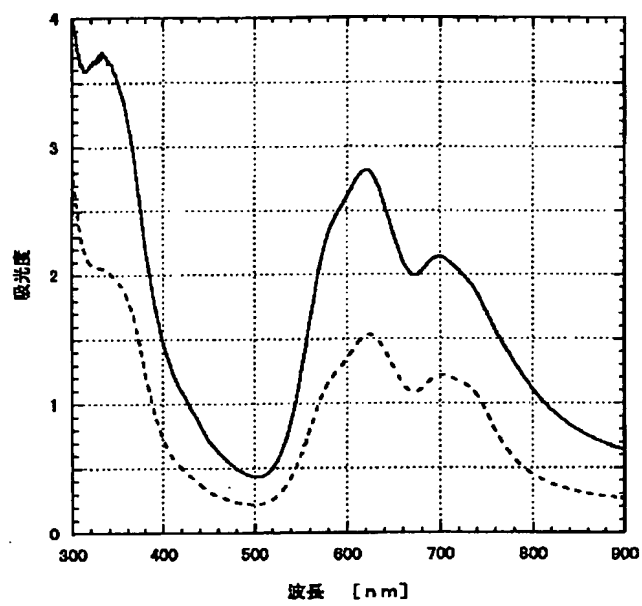
[Drawing 1]



[Drawing 2]

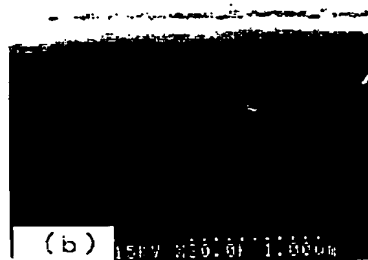


[Drawing 3]



[Drawing 4]
(a)

(b)



[Translation done.]

METHOD FOR FORMING ORGANIC THIN FILM AND THIN-FILM OPTICAL ELEMENT PRODUCED BY THE METHOD

Patent number: JP2001003195
Publication date: 2001-01-09
Inventor: SAJI TETSUO; HIRAGA TAKASHI; MORIYA TETSUO;
TANAKA NORIO; YANAGIMOTO HIROMITSU; UENO
ICHIRO; TSUJITA KOJI
Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN; SAJI TETSUO;
DAINICHISEIKA COLOR CHEM; VICTOR COMPANY
OF JAPAN
Classification:
- international: C25D9/02; G02B1/11; G02B5/22; G02F1/01;
C25D9/00; G02B1/10; G02B5/22; G02F1/01; (IPC1-7):
C25D9/02; G02B1/11; G02B5/22; G02F1/01
- european:
Application number: JP19990175231 19990622
Priority number(s): JP19990175231 19990622

Report a data error here

Abstract of JP2001003195

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the concn. of a functional material in a thin film by forming the film of a functional org. compd. without using a binder resin. **SOLUTION:** A soln. contg. an org. compd. to be solubilized in a solvent by proton addition is electrolyzed to deposit the org. compd. on the surface of an electrode, then the electrode is drawn out of the soln. while impressing a voltage, the solvent in the film of the org. compd. deposited on the electrode surface is immediately evaporated, and the thin film of the org. compd. deposited on the electrode surface is obtained. A resin layer is formed on the film to obtain a thin-film optical element.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-3195

(P2001-3195A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 2 5 D	9/02	C 2 5 D 9/02	2 H 0 4 8
G 0 2 B	1/11	G 0 2 B 5/22	2 H 0 7 9
	5/22	G 0 2 F 1/01	D 2 K 0 0 9
G 0 2 F	1/01	G 0 2 B 1/10	A

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 20 頁)

(21)出願番号	特願平11-175231	(71)出願人 000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成11年6月22日(1999.6.22)	(74)上記1名の復代理人 100075258 弁理士 吉田 研二 (外3名)
		(71)出願人 593175925 佐治 哲夫 東京都大田区北千束1-36-5 R B 32
		(74)上記1名の代理人 100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名)
		(71)出願人 000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機薄膜作製方法およびその方法で製造される薄膜光学素子

(57)【要約】

【課題】 バインダー樹脂を用いずに機能性有機化合物の薄膜を作成し、膜中の機能材料の濃度を向上させる。

【解決手段】 プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させ、次いで、電圧を印加したまま前記電極を前記溶液から抜き出し、直ちに電極表面に堆積した前記有機化合物の膜中の前記溶剤を蒸発させて、電極表面に前記有機化合物が堆積した薄膜を得る。この膜に重ねて樹脂層を形成し、薄膜光学素子を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させる工程と、
電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を前記溶液から取り出す工程と、
からなることを特徴とする有機薄膜作製方法。

【請求項2】 請求項1に記載の有機薄膜作製方法において、
電気分解終了時、電圧を印加したまま前記電極を前記溶液から抜き出し、直ちに電極表面に堆積した前記有機化合物の膜中の前記溶剤を蒸発させることによって、電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出すことを特徴とする有機薄膜作製方法。

【請求項3】 請求項1に記載の有機薄膜作製方法において、
電気分解終了時、電圧を印加したまま前記電極を取り付けた電解槽から電解液を抜き出し、直ちに電極表面に堆積した前記有機化合物の膜中の前記溶剤を蒸発させることによって、電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出すことを特徴とする有機薄膜作製方法。

【請求項4】 プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させる工程と、
前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出す工程と、
前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成させる工程と、
からなることを特徴とする有機薄膜作製方法。

【請求項5】 プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させる工程と、
前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出す工程と、
前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成させる工程と、
形成された前記樹脂層と共に前記有機化合物の膜を電極表面から剥離させる工程と、
からなることを特徴とする有機薄膜作製方法。

【請求項6】 プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させる工程と、
前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出す工程と、
前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成させる工程と、
形成された前記樹脂層と共に前記有機化合物の膜を電極表面から剥離させる工程と、
前記有機化合物の膜の剥離面に重ねて第2の樹脂層を形

成させる工程と、
からなることを特徴とする有機薄膜作製方法。

【請求項7】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、または請求項6に記載の有機薄膜作製方法において、
前記溶液は、前記有機化合物の一種であるフタロシアニン化合物にプロトン付加して溶解可能な溶液であることを特徴とする有機薄膜作製方法。

【請求項8】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、または請求項6に記載の有機薄膜作製方法において、
前記溶液は、前記有機化合物の一種であるフタロシアニン化合物の濃度が0.01mmol/Lないし10mmol/Lの場合に、該フタロシアニン化合物濃度の10ないし100倍の濃度のトリフルオロ酢酸を含有し、前記フタロシアニン化合物にプロトン付加して溶解させる溶液であることを特徴とする有機薄膜作製方法。

【請求項9】 プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜を有することを特徴とする薄膜光学素子。

【請求項10】 プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成したことを特徴とする薄膜光学素子。

【請求項11】 プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成し、更に前記樹脂層に重ねて透明基板を設けことを特徴とする薄膜光学素子。

【請求項12】 プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜を前記電極表面から剥離し、剥離させた前記有機化合物の膜上に重ねて1層以上の樹脂層を形成したことを特徴とする薄膜光学素子。

【請求項13】 プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜を前記電極表面から剥離し、剥離させた前記有機化合物の膜上に重ねて1層以上の樹脂層を形成し、更に前記樹脂層に重ねて1層以上の透明基板を設けられたことを特徴とする薄膜光学素子。

【請求項14】 請求項9、請求項10または請求項11のいずれかに記載の薄膜光学素子において、前記電極が透明であることを特徴とする薄膜光学素子。

【請求項15】 請求項9ないし16のいずれかに記載の薄膜光学素子であって、
前記有機化合物がフタロシアニン化合物であることを特徴とする薄膜光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機薄膜作製方法およびその方法で製造される薄膜光学素子に関する。更に詳しくは、この発明は、波長選択透過膜、反射膜、光非線形効果膜、光電変換装置、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、フォトクロミック素子、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、イオンセンサー、光記録媒体等の光技術およびエレクトロニクス技術に有用な、高機能性の有機薄膜作製方法およびその方法で製造される薄膜光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、カラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォトクロミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、および、イオンセンサーなどの機能素子に用いられる機能材料、すなわち色素、電荷発生材、電荷輸送材、エレクトロルミネッセンス材料、感光性色素、非線形光学材料、電気光学材料、フォトクロミック材料、エレクトロクロミック材料、ガスセンシング材料、およびイオンセンシング材料などに用いられる有機化合物の薄膜の製造方法として、例えば以下のような方法が利用されている。

【0003】溶液または分散液を用いる湿式法としては、塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピンコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法、電着法、電解重合法などの電気化学的手法などが挙げられる。

【0004】液体状モノマーの重合ないし重縮合反応を利用する方法としては、キャストリング法、リアクション・インジェクションモールド法などが挙げられる。

【0005】気体分子または気体状モノマーを用いる方法としては、昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法、プラズマ重合法、光重合法などが挙げられる。

【0006】加熱による熔融あるいは軟化を利用する方法としては、ホットプレス法、射出成形法、延伸法、溶融性粉体を用いる静電塗工法などが挙げられる。

【0007】また、フェロセン残基含有界面活性剤の電解酸化を利用する方法を用いることができ、例えば、フェロセン残基を有する界面活性剤を用いて、疎水性有機化合物を水中に可溶化した液、または、微粒子として分散した分散液を電解し、アノード表面において該フェロセン残基を酸化することにより界面活性剤としての機能を喪失させ、アノード表面近傍において、前記疎水性有機化合物の可溶化状態または前記化合物の微粒子の分散状態を破壊し、その結果、該疎水性有機化合物または微粒子をカソード表面へ付着させる方法 [T. Saji, K. Hoshi

no, Y. Ishii, M. Goto, Journal of the American Chemical Society, 113巻、450頁(1991年)] が挙げられる。

【0008】アゾ化合物残基含有界面活性剤の電解還元を利用する方法を用いることができ、例えば、アゾ化合物残基を有する界面活性剤を用いて、疎水性有機化合物を水中に可溶化した液、または、微粒子として分散した分散液を電解し、カソード表面において該アゾ化合物残基を還元することにより界面活性剤としての機能を喪失させ、カソード表面近傍において、前記疎水性有機化合物の可溶化状態または前記化合物の微粒子の分散状態を破壊し、その結果、該微粒子をカソード表面へ付着させる方法 [特開平7-62594号公報] が挙げられる。

【0009】

【発明の解決しようとする課題】これらの従来の薄膜製造方法は種々の利点を持つ反面、前記の機能性有機化合物薄膜の製造に適用する場合、例えば以下のような制限や課題がある。

【0010】従来の湿式法による薄膜の製造方法としては、有機化合物をバインダー樹脂の有機溶剤溶液中へ溶解または微粒子として分散させた塗工液、塗料、または、インキを被塗物に塗工する方法が広く用いられている。バインダー樹脂を用いる場合の課題の一つは、得られる薄膜に、機能材料の微粒子とともにバインダー樹脂が共存することとなり、該薄膜の単位体積中の機能材料の量、すなわち機能材料の濃度が減少するという問題がある。該薄膜中のバインダー樹脂の使用量を低減させ、機能材料の濃度を向上させることは、カラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォトクロミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、およびイオンセンサーなどの特性を向上させる上で重要な課題である。

【0011】前述の湿式法においてバインダー樹脂を用いる場合の他の課題として、該樹脂の選択の問題がある。機能材料の微粒子の隙間に介在するバインダー樹脂は、電気伝導や熱伝導の特性に及ぼす影響は極めて大きい。従って、前記湿式法薄膜製造方法において用いられるバインダー樹脂は、薄膜中の有機化合物微粒子の分散性および分散安定性、該微粒子の結晶成長抑制、分散液の流動特性といった薄膜製造に係わる諸特性を満足させるだけでなく、薄膜の機械的強度、安定性、光学特性、電気的特性といった薄膜の諸特性を同時に満足させることが要求される。このため、バインダー樹脂の選択は容易でなく、多くの場合、全ての特性を完全に満足するバインダー樹脂を選択できるとは限らないという問題がある。

【0012】また、液体状モノマーを利用する方法の課題として、液体状モノマーは、それ自身が重合反応を起こすという高い反応性を有するため、有機溶剤を使用す

る場合と同等以上に高度な防災・安全・環境保全のための付帯設備を必要とするという問題がある。

【0013】気体分子または分子クラスターを用いる方法の課題として、この方法に用いられる昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法などは、気化しうる有機化合物のみを単独で薄膜化しうる利点がある反面、気化により分解しやすい物質や気化しない物質には適用できないという重大な制限がある。またプラズマ重合法や光重合法も、適用できる例は限られている。

【0014】上述の加熱による溶融あるいは軟化を利用する方法の課題として、第1に熱的安定性の問題がある。これは、熱的に不安定な物質には適用できないという重大な制限がある。第2に薄膜の膜厚の問題があり、ホットプレス法、射出成形法、延伸法、溶融性粉体を用いる静電塗工法などの方法で1 μ m未満の膜厚の薄膜を製造することは極めて困難である。

【0015】また、フェロセン残基含有界面活性剤の電解酸化、または、アゾ化合物残基含有界面活性剤の電解還元を利用する方法の制約事項として、有機化合物が疎水性である必要があり、親水性の有機化合物には適用できない。

【0016】そこで、この発明は、以上の通りの従来技術の欠点を解消して、有機化合物の薄膜を製造する方法を提供すること、および、その方法で製造される薄膜光学素子を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願の請求項1記載の発明に係る有機薄膜作製方法は、プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させる工程と、電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出す工程と、からなることを特徴とする。

【0018】また、上記目的を達成するために、本願の請求項2記載の発明に係る有機薄膜作製方法は、請求項1に記載の有機薄膜作製方法において、電気分解終了時、電圧を印加したまま前記電極を前記溶液から抜き出し、直ちに電極表面に堆積した前記有機化合物の膜中の前記溶剤を蒸発させることによって、電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出すことを特徴とする。

【0019】また、上記目的を達成するために、本願の請求項3記載の発明に係る有機薄膜作製方法は、請求項1に記載の有機薄膜作製方法において、電気分解終了時、電圧を印加したまま前記電極を取り付けた電解槽から電解液を抜き出し、直ちに電極表面に堆積した前記有機化合物の膜中の前記溶剤を蒸発させることによって、電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出すことを特徴とする。

【0020】また、上記目的を達成するために、本願の請求項4記載の発明に係る有機薄膜作製方法は、プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させる工程と、前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出す工程と、前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成させる工程と、からなることを特徴とする。

【0021】また、上記目的を達成するために、本願の請求項5記載の発明に係る有機薄膜作製方法は、プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させる工程と、前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出す工程と、前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成させる工程と、形成された前記樹脂層と共に前記有機化合物の膜を電極表面から剥離させる工程と、からなることを特徴とする。

【0022】また、上記目的を達成するために、本願の請求項6記載の発明に係る有機薄膜作製方法は、プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物を含有する溶液を電気分解し電極表面に前記有機化合物を堆積させる工程と、前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜を破壊せずに前記溶液から取り出す工程と、前記電極表面に堆積した前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成させる工程と、形成された前記樹脂層と共に前記有機化合物の膜を電極表面から剥離させる工程と、前記有機化合物の膜の剥離面に重ねて第2の樹脂層を形成させる工程と、からなることを特徴とする。

【0023】また、上記目的を達成するために、本願の請求項7記載の発明に係る有機薄膜作製方法は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、または請求項6に記載の有機薄膜作製方法において、前記溶液は、前記有機化合物の一種であるフタロシアニン化合物にプロトン付加して溶解可能な溶液であることを特徴とする。

【0024】また、上記目的を達成するために、本願の請求項8記載の発明に係る有機薄膜作製方法は、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、または請求項6に記載の有機薄膜作製方法において、前記溶液は、前記有機化合物の一種であるフタロシアニン化合物の濃度が0.01mmol/Lないし10mmol/Lの場合に、フタロシアニン化合物濃度の10ないし100倍の濃度のトリフルオロ酢酸を含有し、前記フタロシアニン化合物にプロトン付加して溶解させる溶液であることを特徴とする。

【0025】また、上記目的を達成するために、本願の請求項9記載の発明に係る薄膜光学素子は、プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記

有機化合物の膜を有することを特徴とする。

【0026】また、上記目的を達成するために、本願の請求項10記載の発明に係る薄膜光学素子は、プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成したことを特徴とする。

【0027】また、上記目的を達成するために、本願の請求項11記載の発明に係る薄膜光学素子は、プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜に重ねて樹脂層を形成し、更に前記樹脂層に重ねて透明基板を設けたことを特徴とする。

【0028】また、上記目的を達成するために、本願の請求項12記載の発明に係る薄膜光学素子は、プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜を前記電極表面から剥離され、剥離させた前記有機化合物の膜上に重ねて1層以上の樹脂層を形成したことを特徴とする。

【0029】また、上記目的を達成するために、本願の請求項13記載の発明に係る薄膜光学素子は、プロトン付加によって溶媒に可溶化可能な有機化合物を含有する溶液を電気分解することにより電極表面に堆積させた前記有機化合物の膜を前記電極表面から剥離され、剥離させた前記有機化合物の膜上に重ねて1層以上の樹脂層を形成さし、更に前記樹脂層に重ねて1層以上の透明基板を設けられた有することを特徴とする。

【0030】また、上記目的を達成するために、本願の請求項14記載の発明に係る薄膜光学素子は、請求項9、請求項10または請求項11のいずれかに記載の薄膜光学素子において、前記電極が透明であることを特徴とする。

【0031】また、上記目的を達成するために、本願の請求項15記載の発明に係る薄膜光学素子は、請求項9ないし16のいずれかに記載の薄膜光学素子であって、前記有機化合物がフタロシアニン化合物であることを特徴とする。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態

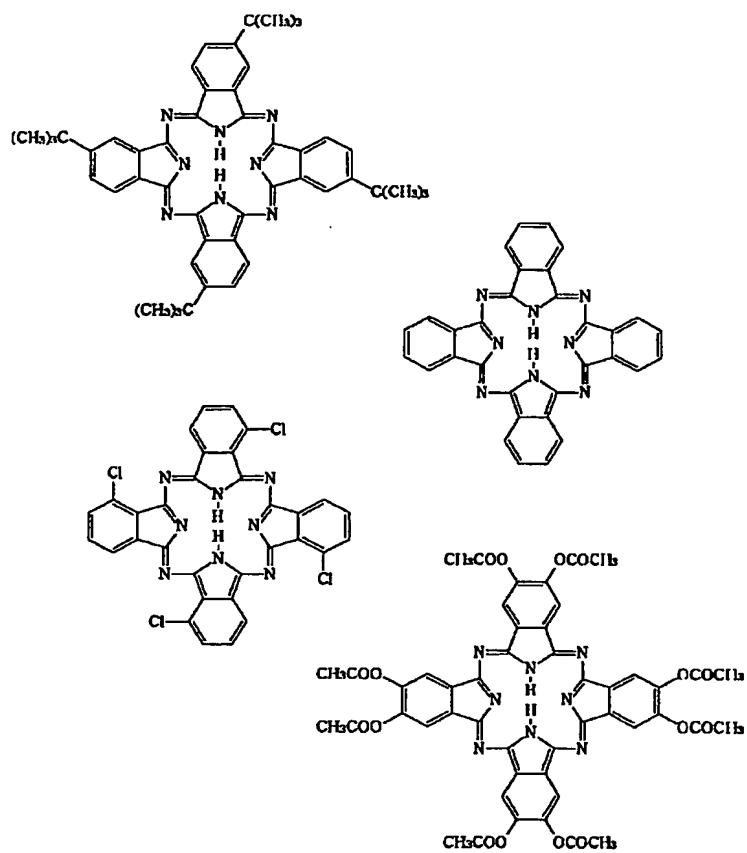
について、詳説する。

【0033】〔プロトン付加によって溶媒に可溶化する有機化合物〕プロトン（水素イオン H^+ ）付加によって溶媒に可溶化する有機化合物としては、例えば、窒素原子を含有する有機化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、ポルフィン、5, 9, 15, 19-テトラメチルポルフィン、4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタメチルポルフィン、4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタメチル-2, 7, 12, 17-テトラザポルフィン、4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタエチルポルフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン、4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタフェニルポルフィン、4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタ(p-メトキシフェニル)ポルフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン・ニッケル(II)錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン・コバルト(II)錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン・銅(II)錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン・パラジウム(II)錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン・白金(II)錯体、などのポルフィン化合物、および、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、パラジウムフタロシアニン、白金フタロシアニン、マンガンフタロシアニン、鉄フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、フルオロクロミウムフタロシアニン、クロロクロミウムフタロシアニン、クロロマンガンフタロシアニン、ジクロロ錫フタロシアニン、ジクロロシリコンフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニン、オキシバナジウムフタロシアニン、などのフタロシアニン化合物、および、ナフタロシアニン、銅ナフタロシアニンなどのナフタロシアニン化合物を挙げることができる。

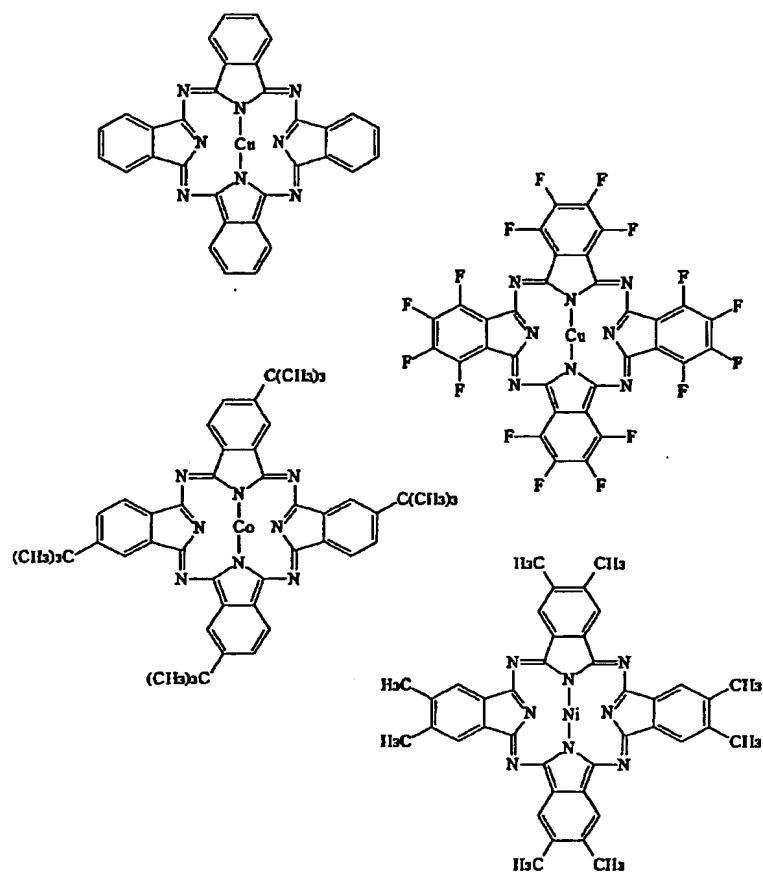
【0034】プロトン付加によって溶媒に可溶化するフタロシアニン化合物の具体例を化学構造式として以下に示す。

【0035】

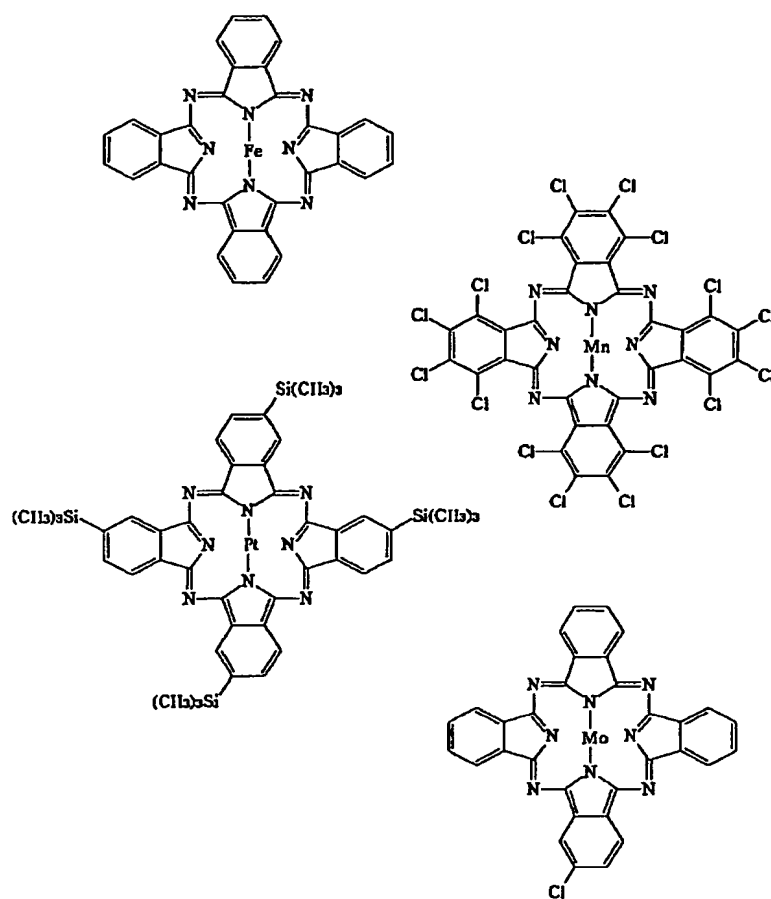
【化1】



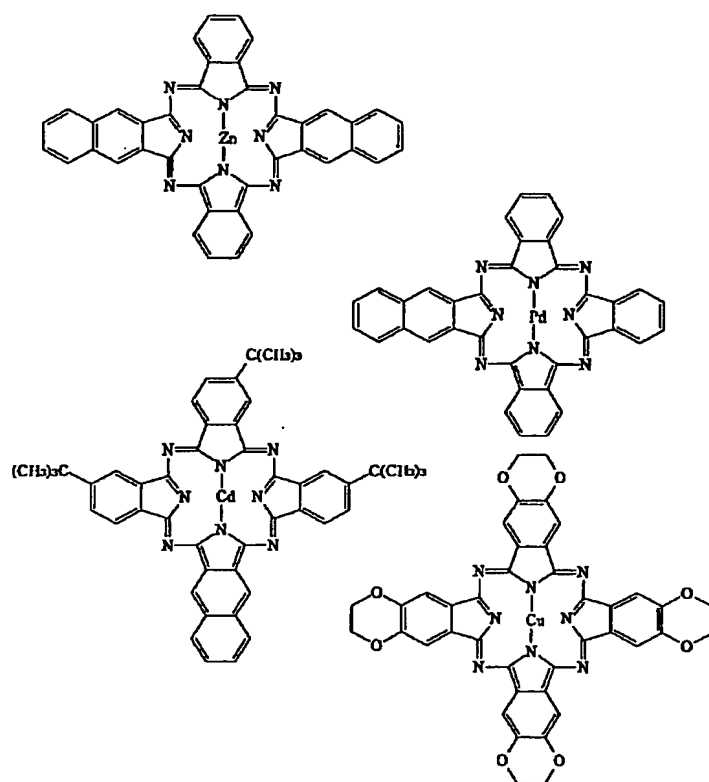
【化 2】



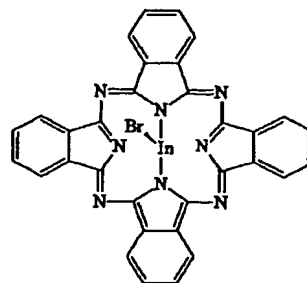
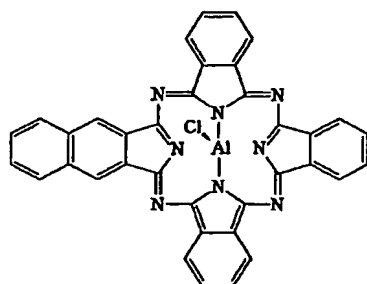
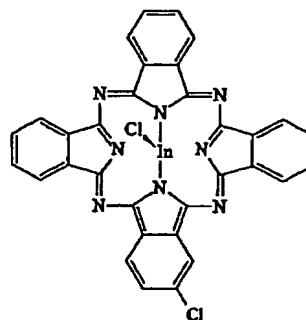
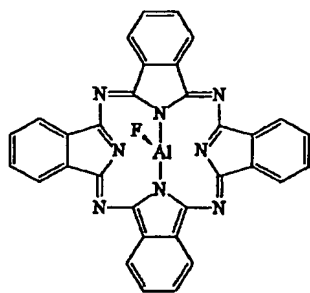
【化3】



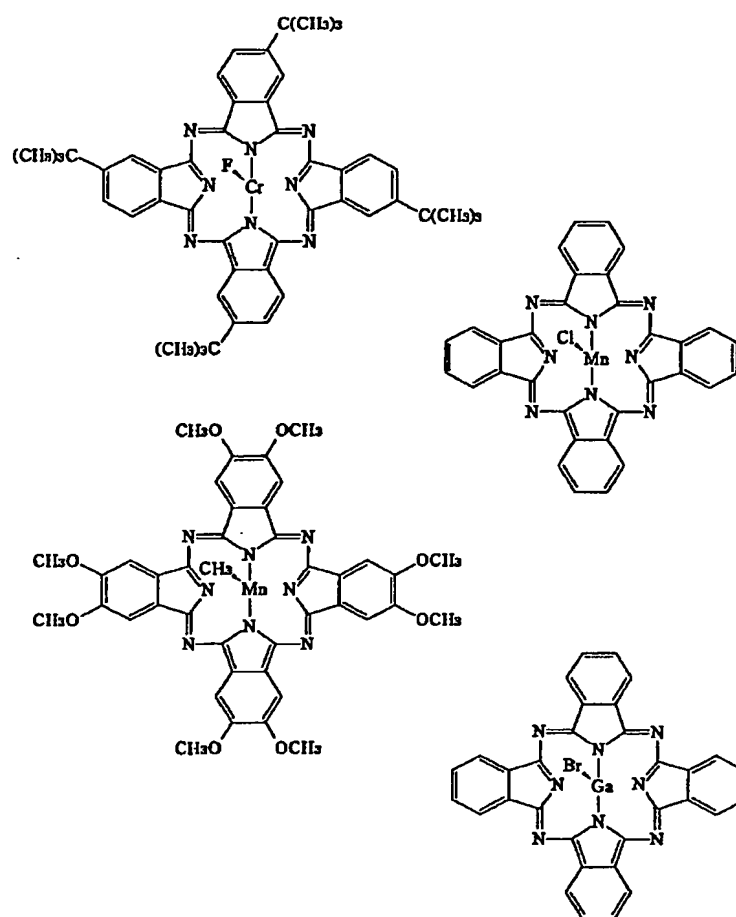
【化4】



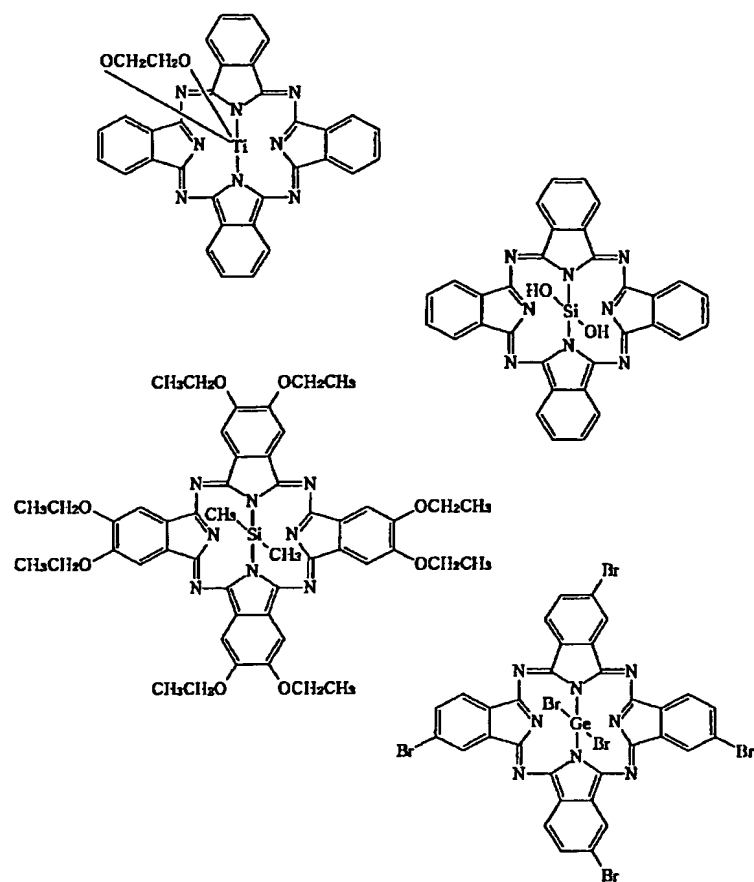
【化5】



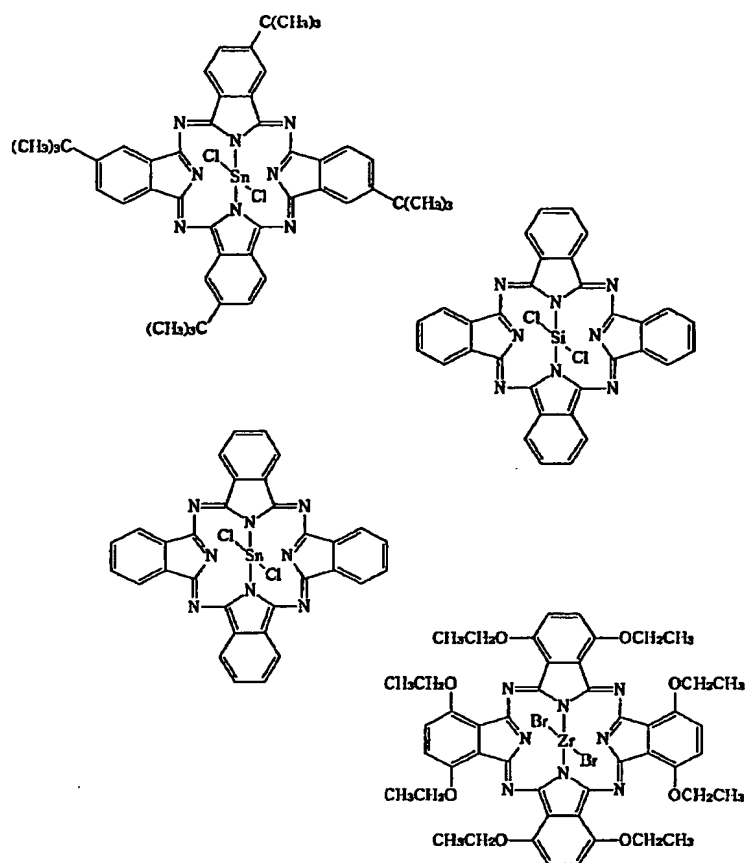
【化6】



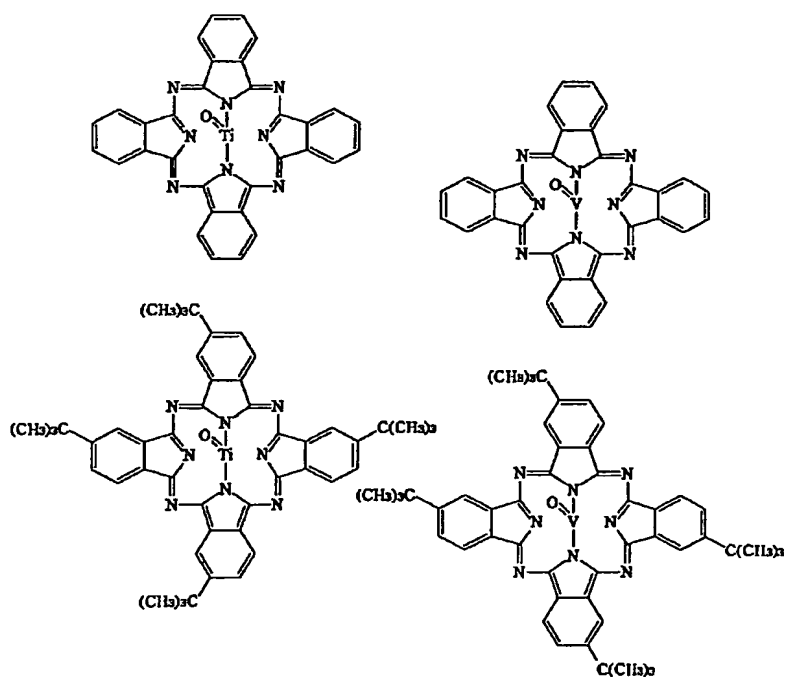
【化7】



【化8】



【化 9】



【0036】〔プロトン化剤〕本発明において、プロトン化剤としては揮発性の強酸を好適に使用することがで

きる。具体的には、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、クロロ硫酸、無水フッ化水素、無水塩化水素などを

使用することができる。中でも、トリフルオロ酢酸は、沸点が72.5℃と低く、吸湿性はあるものの、水分と接触しても分解することがないため、最も好適に使用することができる。

【0037】プロトン化剤の使用量は、化学量論的な等量よりも過剰に用いることが好ましい。

【0038】〔溶媒〕本発明において、溶剤としては、揮発性が高く、プロトン化剤と相溶性があり、かつ、水分の除去が容易な有機溶剤を好適に使用することができる。具体的には、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなど、およびこれらの混合溶剤を好適に使用することができる。

【0039】〔電極材質〕本発明では、カソードとして作用する導電性基板、すなわち電極の材質としては、導電性の材質であって、プロトン化剤と反応しないものであれば、任意のものを使用することができる。透明な電極として、例えば、ガラス表面にインジウム・錫複合酸化物(ITO)の導電性透明膜を形成したものをを用いることができ、これを透明基板として用いることもできる。

【0040】また、アノードとして作用する電極の材質としては金、白金などの貴金属、黒鉛、グラッシーカーボンなどを使用することができる。

【0041】〔薄膜作成方法〕溶媒にプロトン化剤を溶解し、プロトン化剤含有溶液を調製する。このプロトン化剤含有溶液へ上述の有機化合物を溶解させる。次いで、後述する化学式〔1〕および〔2〕に示すように、有機化合物にプロトンを付加することによって生成した有機化合物のプロトン付加物を上記プロトン化剤含有溶液に溶解させる。次に、この有機化合物のプロトン付加物が溶解したプロトン化剤含有溶液を電解装置の電解液容器に入れ、アノードおよびカソードからなる1対の電極を用いて電解を行う。通電することにより、有機化合物のプロトン付加物が還元されて、一方の電極(すなわち、カソード)表面に有機化合物の微結晶が経時的に析出して、有機化合物の薄膜が堆積する。

【0042】なお、電極表面に析出した薄膜を電解液中に放置し、通電を中止すると、電極表面に析出した薄膜は再度電解液中のプロトン化剤によってプロトン化され溶解してしまう。そこで、電極間に電圧を印加したまま、迅速にカソードを電解液中から取り出し、更に薄膜に付着したプロトン化剤を溶媒と共に揮発させる。また、他の方法としては、電極間に電圧を印加したまま、電解液容器から電解液を迅速に抜き出してもよい。

【0043】〔樹脂層〕本発明の方法によって電極上に作成した有機化合物の薄膜を薄膜光学素子として利用しようとする場合、堆積した有機化合物がアモルファス状であれば樹脂層を積層しなくてもさしつかえないが、通常は有機化合物が結晶状態で堆積するため、そのまま

は光散乱が起こりやすい。本発明の方法によって電極上に作成された有機化合物の薄膜に適当な樹脂層を積層することによって、光散乱を低減することができる。このような目的で使用される樹脂の具体例としては、例えば、ケトン樹脂、ノルボルネン樹脂、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリインデン、ポリ(4-メチルー1-ペンテン)、ポリビニルピリジン、ポリアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルベンジルエーテル、ポリビニルメチルケトン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリメタクリロニトリル、ポリアセトアルデヒド、ポリクロラール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート類(ビスフェノール類+炭酸)、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ(ジエチレングリコール・ビスアリルカーボネート)類、6-ナイロン、6,6-ナイロン、12-ナイロン、6,12-ナイロン、ポリアスパラギン酸エチル、ポリグルタミン酸エチル、ポリリジン、ポリプロリン、ポリ(γ-ベンジル-L-グルタメート)、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アセチルセルロース、セルローストリアセテート、セルローストリブチレート、アルキド樹脂(無水フタル酸+グリセリン)、脂肪酸変性アルキド樹脂(脂肪酸+無水フタル酸+グリセリン)、不飽和ポリエステル樹脂(無水マレイン酸+無水フタル酸+プロピレングリコール)、エポキシ樹脂(ビスフェノール類+エピクロロヒドリン)、エポキシ樹脂(クレゾールノボラック+エピクロロヒドリン)、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、フラン樹脂、グアミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂などの樹脂、ポリ(フェニルメチルシラン)などの有機ポリシラン、有機ポリゲルマンおよびこれらの共重合・共重縮合体が挙げられる。また、二硫化炭素、四フッ化炭素、エチルベンゼン、パーフルオロベンゼン、パーフルオロシ

クロヘキサンまたはトリメチルクロロシラン等、通常では重合性のない化合物をプラズマ重合して得た高分子化合物などを使用することができる。

【0044】〔樹脂層作成方法〕樹脂層の作成方法としては、公知の任意の方法を用いることができる。ただし、本発明の方法によって電極上に作成した有機化合物の薄膜が熔融したり、溶解するような方法および条件の適用は避けることが好ましい。具体的には、例えば、樹脂を熔融成膜する場合は、前記有機化合物の熔融温度よりも低い温度で加工する必要がある、樹脂の溶液を塗工する場合は、前記有機化合物を溶解しない種類の溶剤を用いて塗工する必要がある。また、紫外線硬化型樹脂を使用する場合は、紫外線硬化樹脂のモノマーないしオリゴマーが前記有機化合物を溶解してはならない。

【0045】〔電極からの剥離〕本発明の方法によって電極上に作成した有機化合物の薄膜を薄膜光学素子として利用しようとする場合、前記薄膜に積層して樹脂層を形成した後、樹脂層と一緒に、電極表面から前記薄膜を剥離して用いることができる。電極表面から剥離させた前記薄膜の剥離面に、第2の樹脂層を形成しても良い。

このようにすることによって、電極の透明性を問題にする必要がなくなり、かつ、電極を繰り返し使用することが可能となる。

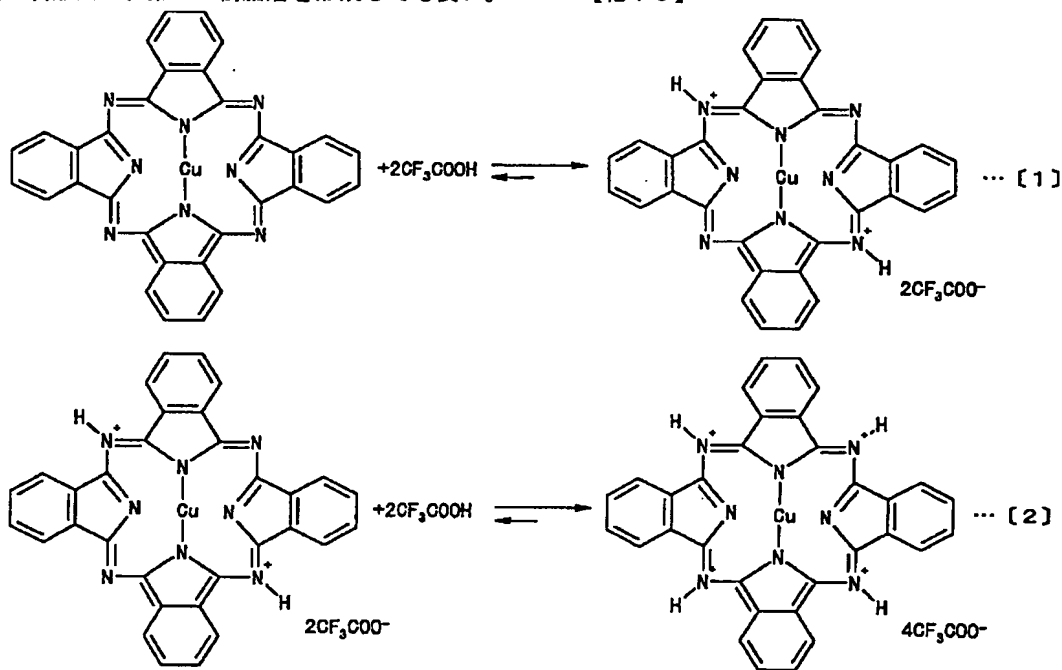
【0046】

【実施例】以下、実施例を示し、更に詳しくこの発明について説明する。

【0047】〔実施例1〕ジクロロメタン（関東化学製）10重量部にトリフルオロ酢酸（関東化学製）1重量部を溶解し、トリフルオロ酢酸／ジクロロメタン溶液を調製した。トリフルオロ酢酸の濃度は1mol/Lである。このトリフルオロ酢酸／ジクロロメタン溶液へβ型銅フタロシアニン（大日精化工業製）を1mmol/Lの濃度で溶解させた。溶解は迅速に進行し、室温下、30分間程度攪拌することによって完全に溶解する。以下の化学式〔1〕および〔2〕に示すように、銅フタロシアニンの環窒素原子へプロトンが付加することによって生成したプロトン付加物がトリフルオロ酢酸／ジクロロメタン溶液中へ溶解するものと推定される。

【0048】

〔化10〕



上記の銅フタロシアニン／トリフルオロ酢酸／ジクロロメタン溶液を孔径0.1μmのメンブランフィルター（住友電気工業製「フロロポアFP-010」）を用いて濾過して得た電解液3を、図1に示す電解装置の電解液容器4へ充填した。

【0049】図1に示す電解装置は本発明の薄膜作成方法を実施するための装置として最も単純なものであり、電解液3を入れたガラス製電解液容器4へ、電極（カソード）1および白金網（アノード）2を取り付けたポリ

四フッ化エチレン栓5をはめ込んだものである。電極（カソード）1として表面にインジウム・錫複合酸化物を焼き付けたガラス（以下、「ITO電極」という；幅15mm、長さ25mm、厚さ1mm；長手方向に20mmを電解液へ浸ける）をバネ式クランプ7にて取り付けてある。電極（カソード）1および白金網（アノード）2は互いの面が平行になるように配置し、電極間の距離は10mmになるよう調節した。導線9を直流電源（Matronix社製B418A-125型）へ接続

し、ITO電極がカソードとして働くよう電圧を印加し、所定の時間に渡って通電した。印加電圧は電極間の距離に応じて10ないし200V/cm（すなわち、電極間の距離1cmのとき10ないし200V）に設定し、通電時間を1秒から数分の間で変化させて、種々の条件で電解を実施した。

【0050】通電開始と同時にカソード（ITO電極）表面に銅フタロシアニン微結晶からなる薄膜の堆積が認められ、通電時間を長くするにつれて、堆積量が増加することが確認された。堆積量は、例えば、得られた銅フタロシアニン薄膜をトリフルオロ酢酸/ジクロロメタンに再溶解し、溶液のスペクトルを測定し、標準試料を用いて作製した検量線と比較することによって定量することができる。

【0051】電解によって、カソード（ITO電極）表面において銅フタロシアニンのプロトン付加物が還元され、カソード電極表面に銅フタロシアニン微結晶が析出し、薄膜として堆積したものと推定される。ここで、カソード電極表面に堆積した銅フタロシアニンの薄膜を電解液の中に置いたまま、電圧の印加を中止すると、電解液中には大過剰のトリフルオロ酢酸が存在するため、カソード電極表面に析出した銅フタロシアニン微結晶は再びプロトン化され、溶解してしまう。このような、再溶解による薄膜の破壊を防ぐには電極間に電圧を印加したまま、迅速にカソード（ITO電極）を電解液中から取り出し、更に、トリフルオロ酢酸などの揮発性強酸を、溶媒とともに迅速に揮発させれば良い。更に、トリフルオロ酢酸の濃度をできる限り低くすることによっても、電解終了後の薄膜の破壊を防ぐことができる。

【0052】図1に示すような小型の電解装置であって、電極サイズが数十mmオーダーの場合、電極間に電圧を印加したまま、カソード電極を上方へ引き上げ、大気中に曝すだけで、カソード（ITO電極）表面に堆積した薄膜を破壊することなく、電解液中から取り出すことができる。また、電極間に電圧を印加したまま、電解液を電解槽から迅速に抜き出し、次いで、電解槽中へ乾燥空気を送り込んでも、カソード（ITO電極）表面に堆積した薄膜を破壊することなく、電解液中から取り出すことができる。

【0053】前記化学式〔1〕および〔2〕で示される化学平衡においてプロトン付加体形成に有利にするためには、揮発性強酸として用いるトリフルオロ酢酸の濃度を、フタロシアニン濃度よりも大過剰にする必要がある。しかしながら、トリフルオロ酢酸の濃度を高くし過ぎると、フタロシアニンが溶解されやすくなり、電解終了後、カソード（ITO電極）表面に堆積した薄膜が再溶解されて破壊される危険性が高まる。一方、トリフルオロ酢酸の濃度を低くし過ぎると、最初にフタロシアニン結晶を溶解する際、長時間を要する。これらの要件を加味して種々実験の結果、フタロシアニン化合物をプロ

トン化して溶解させ、かつ、堆積した薄膜が溶解されて破壊される危険性を下げるには、フタロシアニン化合物の濃度を0.01mmol/Lから10mmol/Lとしたとき、トリフルオロ酢酸の濃度をフタロシアニン化合物濃度の10ないし100倍とすれば良いことを見出した。

【0054】次に、電解時間と薄膜の堆積量の関係であるが、一例として、図3に印加電圧25Vで電解時間を30秒および60とした場合の銅フタロシアニン薄膜の吸収スペクトルを示す。図3において鎖線は電解時間30秒、実線は同60秒の場合の吸収スペクトルである。電解時間を長くするほど、薄膜の堆積量が増し、光吸収が増大していることが判る。

【0055】次に、印加電圧と薄膜の堆積量の関係を調べたところ、印加電圧を低くするほど、単位時間当たりの堆積量が減ることが判った。

【0056】β型銅フタロシアニンを原料とし、銅フタロシアニン/トリフルオロ酢酸/ジクロロメタン溶液を電解して得た銅フタロシアニン薄膜は走査型電子顕微鏡写真（図4（a）および（b））に示すように、網状の微結晶の集合体からなる。この結晶がα型であることを、X線回折、フーリエ変換赤外線反射スペクトル、および紫外可視スペクトルを、標準のα型銅フタロシアニンの場合と比較することによって確認した。なお、興味深いことに、濃硫酸に溶解した銅フタロシアニンを水で希釈して析出させた場合も、α型銅フタロシアニンが得られることが知られている。

【0057】銅フタロシアニン/トリフルオロ酢酸/ジクロロメタン溶液中における銅フタロシアニンの濃度1mmol/Lおよびトリフルオロ酢酸の濃度1mol/Lの溶液を印加電圧100Vにて5秒間電解し、透明基板として用いるITOガラス（幅15mm、長さ25mm、厚さ1mm）のITO表面に銅フタロシアニンの薄膜を堆積させたものへ、ポリカーボネート樹脂の薄膜を重ねて置き、更にカバーガラス（幅15mm、長さ15mm、厚さ0.15mm）を乗せ、10⁻⁴Pa以下の高真空中、250℃にて10分間、ホットプレスを行い、断面構成が「ガラス（膜厚1mm）/ITO層/α型銅フタロシアニン薄膜/ポリカーボネート膜（膜厚20μm）/ガラス（膜厚0.15mm）」という積層構造の薄膜光学素子を製造した。

【0058】この薄膜光学素子の吸収スペクトルを測定したところ、α型銅フタロシアニンの結晶型が保持されていることが確認された。

【0059】〔比較例1〕実施例1で使用した電解液を用い、電解なしに、ITO電極基板へのディッピング塗工を試みた。電解液から引き上げた基板の表面に付着した電解液から溶媒を蒸発させたが、銅フタロシアニンが僅かに斑状に薄く付着しただけで、平滑な塗工膜を得ることはできなかった。

【0060】〔応用例1〕実施例1の薄膜光学素子を用い、特開平11-52435号公報に記載の光制御方法の実験を行った。すなわち、集光レンズとして開口数0.65、有効開口半径4.03mmの顕微鏡レンズおよび受光レンズとして開口数0.4の顕微鏡レンズを用い、制御光としてヘリウム・ネオンレーザー（発振波長633nm）をビームエキスパンドして直径約8mmの平行ガウスビームとして用い、信号光として半導体レーザー（発振波長780nm、連続発振出力3mW）の射出光をビーム整形して直径8mmの平行ガウスビームとして用い、制御光および信号光を集光レンズにて同軸集光し、集光レンズの焦点位置に薄膜光学素子の銅フタロシアニン層が位置するように光学系および薄膜光学素子の位置を微調整し、制御光を光音響素子で断続し、薄膜光学素子のポリカーボネート層に誘起される熱レンズ効果によって信号光が変調される様子を観察した。その結果、実施例1の薄膜光学素子は、制御光のパワー20mW、ビームウエスト（半径0.45 μ m）における光パワー密度約3MW/cm²の連続照射に耐えること、また、制御光をデューティー比1:1で断続させたとき、信号光の光応答は5MHz、パルス幅として100ナノ秒まで追従することが確認された。すなわち、実施例1の薄膜光学素子は熱レンズ効果を用いた光・光制御素子として極めて高い性能を発揮することが判った。

【0061】〔実施例2〕実施例1の場合と全く同様にして、銅フタロシアニン／トリフルオロ酢酸／ジクロロメタン溶液を印加電圧100Vにて5秒間電解し、透明基板として用いるITOガラスのITO表面に銅フタロシアニンの薄膜を堆積させた。銅フタロシアニン薄膜の表面に紫外線硬化樹脂（大日精化工業製「セイカビームVDALE-392」）を塗工しカバーガラス（幅15mm、長さ15mm、厚さ0.15mm）を積層して、断面構成が「ガラス（膜厚1mm）／ITO層／ α 型銅フタロシアニン薄膜／紫外線硬化樹脂層（膜厚3 μ m）／ガラス（膜厚0.15mm）」という積層構造の薄膜光学素子を製造した。

【0062】この薄膜光学素子の吸収スペクトルを測定したところ、 α 型銅フタロシアニンの結晶型が保持されていることが確認された。

【0063】この薄膜光学素子の性能を応用例1の場合と同様にして試験したところ、本実施例の薄膜光学素子は、制御光のパワー20mW、ビームウエスト（半径0.45 μ m）における光パワー密度約3MW/cm²の連続照射に耐えること、また、制御光をデューティー比1:1で断続させたとき、信号光の光応答は5MHz以上、パルス幅として100ナノ秒以下まで追従することが確認された。

【0064】〔実施例3〕実施例1の場合と同様にして、銅フタロシアニン／トリフルオロ酢酸／ジクロロメ

タン溶液を印加電圧50Vにて1分間電解し、金電極（幅15mm、長さ25mm、厚さ1mm；長手方向に20mmを電解液へ浸ける）表面に銅フタロシアニンの薄膜を堆積させた。金電極表面に堆積した銅フタロシアニンの上へ、ポリカーボネート樹脂の薄膜を重ねて置き、更に、ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下、PETと略記）の膜（幅15mm、長さ15mm、厚さ0.15mm）を乗せ、10⁻⁴Pa以下の高真空中、250℃にて10分間、ホットプレスを行った。次いで、金電極を剥離して、断面構成が「 α 型銅フタロシアニン薄膜／ポリカーボネート膜（膜厚20 μ m）／PET膜（膜厚0.15mm）」という積層構造の薄膜光学素子を製造した。

【0065】また、上記薄膜光学素子の銅フタロシアニン面にポリカーボネート樹脂の薄膜を重ねて置き、更に、カバーガラス（幅15mm、長さ15mm、厚さ0.15mm）を乗せ、10⁻⁴Pa以下の高真空中、250℃にて10分間、ホットプレスを行い、断面構成が「ガラス（膜厚0.15mm）／ポリカーボネート膜（膜厚20 μ m）／ α 型銅フタロシアニン薄膜／ポリカーボネート膜（膜厚20 μ m）／PET膜（膜厚0.15mm）」という積層構造の薄膜光学素子を製造した。

【0066】〔実施例4〕図1に示すような電解装置を用い、実施例1に記載のように長手方向20mm程度のカソード電極面に薄膜を堆積させる場合、電解液からカソード電極を上向きに抜き出すのに要する時間は、例えば、引き上げ速度を2m/秒としたとき、0.1秒と計算される。すなわち、カソード電極の下端は、上部よりも0.1秒間長く電解される。この影響は、言うまでもなく、電解時間が短いほど大きい。仮に、カソード電極引き抜きに要する時間の影響を2%未満にしようとする、電解時間をカソード電極引き抜きに要する時間の50倍以上に設定する必要がある。上記の例の場合、電解時間は0.1秒の50倍、すなわち5秒以上であれば良い。実施例1のように長手方向20mm程度のカソード電極を秒速2mで引き抜くことは容易であるが、カソード電極サイズが大きくなるに従い、高速に引き抜くことが次第に困難になる。そのような場合、図2に示すようなオーバーフロー方式の電解槽を用いれば良い。

【0067】図2に示す電解装置において、平板型電極（カソード）101は電極面を下向きにして、移動式電極ホルダー88に取り付けられる。移動式電極ホルダー88は移動式電極ホルダー支持架208に沿って、一定速度、例えば4mm/秒で移動するものとする。平板型電極（カソード）101が白抜き矢印81の方向に移動し、内部電解液槽401の開放端を完全に塞ぐ位置に到達したとき、電解液循環ポンプ410を始動させることによって、電解液は外部電解液槽410から内部電解液槽401へ送り込まれ、内部電解液槽401の上端（開放端）と平板型電極（カソード）101の間の隙間（例

例えば、間隔1mm)を通り、オーバーフローし、外部電解液槽410へ戻る。電解液循環ポンプ410の始動と同時に、平板型電極(カソード)101と、内部電解液槽401内に取り付けられたグラッシーカーボン電極(アノード)102の間に電解電源99から電圧が印加される。平板型電極(カソード)101とグラッシーカーボン電極(アノード)102の電極面は正確に平行に相対するよう設置され、電極間隔は、例えば10mmに調節されるものとする。電極間隔を10mmとした場合、電解電圧は10ないし200Vに設定することが好ましい。電解液循環ポンプ410の送液速度は、内部電解液槽401の上端(開放端)と平板型電極(カソード)101の間の隙間からのオーバーフロー440が乱流とならず、層流として流れるよう調節することが好ましい。

【0068】ニュートン流体の流動状態は、レイノルズ数 Re の大きさにより層流と乱流に区別される。隙間からのオーバーフローの Re は式(1)で定義される。

【0069】

$$【数1】 Re = D \cdot u \cdot G / B \quad \cdots (1)$$

(ただし、 D : 隙間の間隔 [cm]、

u : 平均流速 [cm/s]、

G : 流体の密度 [g/cm³]、

B : 流体の粘度 [g/cm²・s]。

【0070】また、 $Re < 2100 \sim 2300$ のとき、層流、 $Re > 4000$ のとき、乱流、である。)図2に示す電解装置を用いる場合、電解時間 T は、平板型電極(カソード)101の移動速度 S と、平板型電極(カソード)101の移動方向について測定した場合の内部電解液槽401の開口部分の長さ L によって、式(2)で計算される。

【0071】

$$【数2】 T = L / S \quad \cdots (2)$$

例えば、 L が20mm、 S が4mm/秒であれば、電解時間 T は5秒である。

【0072】電解電圧の印加および電解液循環ポンプ410による電解液の送液は、平板型電極(カソード)101の後端が内部電解液槽401の上端(開放端)を通り過ぎた後、停止するものとする。

【0073】電解液から引き抜かれた平板型電極(カソード)101の表面に付着した電解液から揮発性の強酸を迅速に気化させるため、電解槽に隣接してエアフィルター付送風機300を設置し、白抜き矢印301の方向に送風を行う。揮発性の強酸および溶媒の気化による温度低下によって、平板型電極(カソード)101の表面に水が結露することを防ぐため、また、有害な揮発性強酸の蒸気による環境汚染を防止するため、電解槽401、404、平板型電極(カソード)101、およびエアフィルター付送風機300等は、密閉式外装200の内部に設置し、密閉式外装200の内部の空気は冷却式

トラップ220を通じ、温度調節式送風機230にて循環させることが好ましい。平板型電極(カソード)101の表面から蒸発した揮発性強酸および溶媒は、冷却式トラップ220にて回収することができる。冷却式トラップ220は、密閉式外装200内部の水蒸気をも捕集するものであり、例えば、冷凍機によって-20℃以下まで冷却することが好ましい。温度調節式送風機230は、冷却式トラップ220によって冷却された空気を、例えば電熱ヒーターにて加熱し、例えば20ないし25℃に温度調節された空気を密閉式外装200内部へ送風するものである。

【0074】密閉式外装200内部へ平板型電極(カソード)101を搬入し、電解の後、取り出すに当たっては、ロードロック室(図示せず)を用いるものとする。また、密閉式外装200内部の圧力を大気圧と同等に保つため、調圧弁(図示せず)を設け、必要に応じて窒素ガスを導入するものとする。

【0075】密閉式外装200内部に設置される装置類は、揮発性強酸蒸気および有機溶剤の蒸気に、常に曝されるため、その表面材質として、金属部分は、例えばチタンおよびチタン合金、樹脂部分には例えば、ポリ四フッ化エチレンなどを用いるものとする。

【0076】図2に示す電解装置であって、内部電解液槽401の開口部分の長さ L が20mm、開口部の幅が500mmのものを用い、実施例1に記載の電解液を用い、電解電圧100Vおよび電解時間5秒(電極移動速度 $S = 4$ mm/秒)の条件にて、平板型電極(カソード)101(幅520mm、長さ1050mm、厚さ1mm)の表面の幅500mm、長さ1000mmに渡り、 α 型銅フタロシアニンの薄膜を均一に製造することができる。

【0077】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の有機薄膜作製方法およびその方法で製造される薄膜光学素子によれば、バインダー樹脂やモノマーを用いずに、有機化合物の薄膜を製造すること、および、化合物の親水性・疎水性に係わらず、プロトン化によって可溶化する有機化合物であれば、極めて簡便に薄膜化することができる。

【0078】また、バインダー樹脂を用いずに有機化合物の緻密な薄膜を作成できるため、収束された高パワーレーザーの照射に耐え、高速な熱レンズ効果を発揮する薄膜光学素子を製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に供する薄膜を製造するための電解槽の一例である。

【図2】 本発明における平板型の電極を移動させながら薄膜を製造するための電解装置の一例である。

【図3】 本発明の方法で製造された銅フタロシアニン薄膜の吸収スペクトルである。

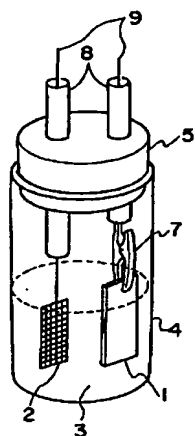
【図4】 本発明の方法で製造された銅フタロシアニン薄膜の走査型電子顕微鏡写真であり、薄膜の表面（a）および断面（b）を観察したものである。

【符号の説明】

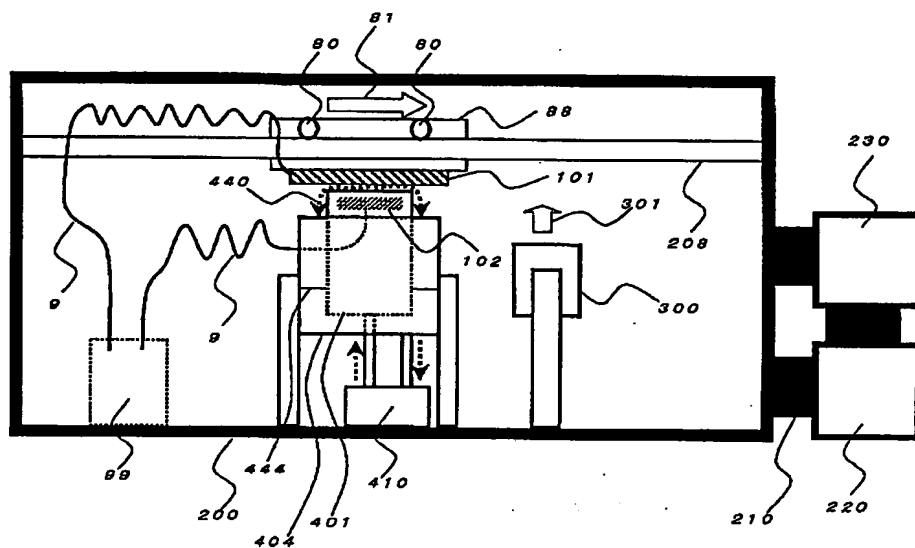
1 電極（カソード）、2 白金網（アノード）、3 電解液、4 電解液容器、5 ポリ四フッ化エチレン栓、7 クランプ（バネ式）、8 電極保持具、9 導線、80 電極ホルダー車輪、81 電極の移動方向、88 移動式電極ホルダー、99 電解電源、101

平板型電極（カソード）、102 グラッシーカーボン電極（アノード）、200 密閉式外装、208 移動式電極ホルダー支持架、210 送風ダクト、220 冷却式トラップ、230 温度調節式送風機、300 エアフィルター付送風機、301 送風の方向、401 内部電解液槽、404 外部電解液槽、410 電解液循環ポンプ、440 電解液のオーバーフロー、444 外部電解液槽の液面。

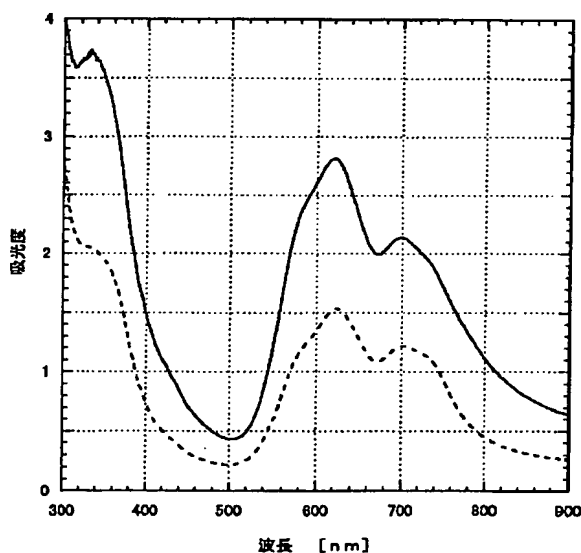
【図1】



【図2】

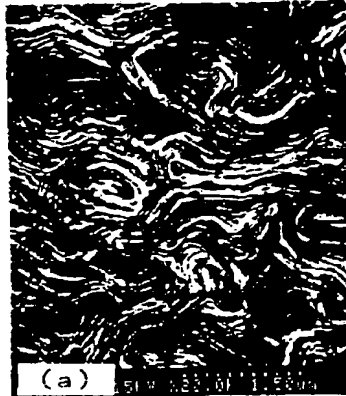


【図3】

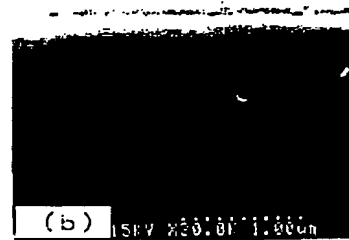


【図4】

(a)



(b)



フロントページの続き

(74) 上記 1 名の代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外 2 名)

(71) 出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12 番
地

(74) 上記 1 名の代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外 2 名)

(72) 発明者 佐治 哲夫

東京都大田区北千束 1 丁目 36 番 10 号

(72) 発明者 平賀 隆

茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技
術院 電子技術総合研究所内

(72) 発明者 守谷 哲郎

茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技
術院 電子技術総合研究所内

(72) 発明者 田中 教雄

東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
大日精化工業株式会社内

(72) 発明者 柳本 宏光

東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
大日精化工業株式会社内

(72) 発明者 上野 一郎

神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12 番
地 日本ビクター株式会社内

(72) 発明者 辻田 公二

神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12 番
地 日本ビクター株式会社内

Fターム(参考) 2H048 CA04 CA09 CA13 CA14

2H079 AA14 CA07 DA07

2K009 BB02 BB11 CC21 DD01 DD09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.